Доклады Академии Наук СССР 1934
Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de l'URSS

*МАТЕМАТИКА*

Н. И. МУСХЕЛИШВИЛИ
член-корреспондент Академии Наук

# ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ИНТЕГРАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ПЛОСКОЙ ТЕОРИИ УПРУГОСТИ

В настоящей заметке я указываю ряд основных свойств интегральных уравнений, полученных в предыдущей статье (1). Я сохраняю прежние обозначения и продолжаю нумерацию формул и параграфов.

§ 4. Пусть $\varphi(t)$ какое-либо (непрерывное) решение системы [10],* при произвольно зафиксированных постоянных $C_j$. Легко показать, что при принятых нами условиях $\varphi(t)$ и $d\varphi(t)/ds$ удовлетворяют условию типа Липшица. Дальнейшие рассуждения значительно упростятся, если мы перепишем уравнение [7], эквивалентное системе [10], в следующем виде, вытекающем из самого вывода уравнения [7]:

$$\left[\frac{1}{2\pi i}\int_L \frac{\overline{\varphi(t)}\,dt}{t-z}+\frac{1}{2\pi i}\int_L \frac{\overline{t}\,d\varphi(t)}{t-z}-\frac{1}{2\pi i}\int_L \frac{\overline{\varphi(t)}\,d\overline{t}}{\overline{t}-\overline{z}}-\frac{\overline{z}}{2\pi i}\int_L \frac{d\varphi(t)}{t-z}\right]_e = A_e(t_0)-\overline{C_j}, \qquad [11]$$

где символ $\left[\ \right]_e$ указывает, что берется предел заключенного в скобки выражения при стремлении $z$ к $t_0$ извне области $S$ (из области $S_j$). Нам предстоит теперь выяснить следующие основные вопросы: будет ли всякое решение $\varphi(t)$ системы [10] представлять собою контурное значение некоторой функции $\varphi(z)$ голоморфной в $S$ и будет ли оно удовлетворять функциональному уравнению [4]. С целью ответить на них составим функцию:

$$\Phi(z)=\frac{1}{2\pi i}\int \frac{\varphi(t)\,dt}{t-z}, \qquad [12]$$

где $z$ — точка одной из областей $S_j$.

Из [11] непосредственно следует:

$$\overline{\Phi_e(t_0)}-\overline{t}_0\,\Phi_e'(t_0)-\Psi_e(t_0)=0, \qquad [13]$$

где $\Psi_e(t_0)$ обозначает контурное значение функции, определенной в областях $S_j$ следующим образом:

$$\Psi(z)=A(z)-\overline{C_j}-\frac{1}{2\pi i}\int_L \frac{\overline{\varphi(t)}\,dt}{t-z}-\frac{1}{2\pi i}\int_L \frac{\overline{t}\,d\varphi(t)}{t-z}. \qquad [14]$$

* Для сокращения речи мы говорим, что $\varphi(t)=p+iq$ есть решение системы [10], если $(p,\ q)$ есть решение этой системы; $\varphi(t)$ является в этом случае решением уравнения [9] и эквивалентного ему уравнения [7].

Мы видим, что функции $\Phi(z)$, $\Psi(z)$, голоморфные в областях $S_j$, удовлетворяют условию [13] на контурах $L_j$ этих областей. Из этого легко вывести, повторяя почти буквально доказательство единственности решения второй основной задачи, указанное мною раньше [(2) стр. 307], что

$$\Phi(z) = k_j z + C_j^0, \quad \Psi(z) = \overline{C}_j^0 \quad (\text{в } S_j), \tag{15}$$

где $k_j$ — вещественные, а $C_j^0$ — вообще комплексные постоянные. Замечая далее, что в $S_{m+1}$ функции $\Phi$, $\Psi$ обращаются в 0 на бесконечности, выводим:

$$k_{m+1} = C_{m+1}^0 = 0, \text{ то есть } \Phi(z) = \Psi(z) = 0 \quad \text{в } S_{m+1}. \tag{16}$$

Далее, из $\Psi(z) = \overline{C}_j^0$ следует, на основании [14], что

$$\frac{1}{2\pi i}\int_L \frac{\overline{\varphi}(t)\,dt}{t-z} + \frac{1}{2\pi i}\int_L \frac{\overline{t}\,d\varphi(t)}{t-z} = A(z) - \overline{C}_j - \overline{C}_j^0, \tag{17}$$

т. е. что всякое решение $\varphi(t)$ системы [10] удовлетворяет вместе с тем и функциональному уравнению [4], если в этом последнем заменить постоянные $C_j$ новыми постоянными $C_j + C_j^0$. Таким образом мы имеем положительный ответ на второй из поставленных вопросов. Ответ на первый вопрос будет также всегда положительным в случае $m = 0$, то есть когда мы имеем (конечную) область, ограниченную одним замкнутым контуром. Действительно, в этом случае, на основании [16], для точек, находящихся вне $S$ будем иметь $\Phi(z) = 0$, а отсюда (см. предложение 2°, § 2), слеует что $\varphi(t)$ есть контурное значение голоморфной в $S$ функции $\varphi(z)$, которая может быть определена формулой Коши. Далее из [17], где в нашем случае следует положить $C_j = C_j^0 = 0$, вытекает (на основании того же предложения 2°, § 2), что функция точки контура $\psi(t)$, определяемая условием [3], в котором также следует взять $C_j = 0$, есть контурное значение некоторой функции $\psi(z)$ голоморфной в $S$; функция $\psi(z)$ может быть также определена формулой Коши. Таким образом, в случае конечной односвязной области, всякое решение системы [10] непосредственно дает решение исходной задачи.

Выясним теперь (продолжая считать $m = 0$) при каких условиях система [10] имеет решения. Непосредственная подстановка в левую часть [11] показывает, что однородная система, соответствующая системе [10], имеет решение

$$\varphi(t) = kit + \alpha + i\beta = ki(\xi + i\eta) + \alpha + i\beta, \tag{18}$$

где $k$, $\alpha$, $\beta$ — вещественные произвольные постоянные. Это решение, переписанное в вещественном виде, есть линейная комбинация трех независимых решений:

$$(p, q) = (-\eta, \xi); \quad (1, 0); \quad (0, 1).$$

На основании теоремы единственности для исходной задачи легко заключить, что других решений нет.

Отсюда вытекает, на основании теорем Фредгольма, что неоднородная система [10] имеет решения, если правые части $A_1$, $A_2$, удовлетворяют трем условиям вида

$$\int_L (PA_1 + QA_2)\,ds = 0.$$

Но в нашем случае эти три условия сводятся к одному единственному:*

$$\int_L (f_1\,dx + f_2\,dy) = 0, \qquad [19]$$

выражающему условие равенства нулю главного момента внешних усилий.** Это утверждение очевидно, если считать доказанным, *** что исходная задача [3] всегда имеет решение при соблюдении условия [19].

§ 5. Вернемся к общему случаю $m > 0$. Пусть $\varphi(t)$ — решение системы [10] при некоторых значениях постоянных $C_j$. Если соответствующие ему постоянные $k_j$, $C_j^0$, фигурирующие в [15], окажутся равными нулю, то совершенно также, как в предыдущем частном случае, мы сможем непосредственно построить решение исходной задачи. Дело почти не усложняется и в том случае, когда все $k_j = 0$, но $C_j^0$ — какие угодно. Действительно, полагая $\varphi(t) = \varphi^*(t) + C_j^0$, легко убеждаемся, что $\varphi^*(t)$ есть контурное значение некоторой функции $\varphi^*(z)$, голоморфной в $S$. Внося в [17] предыдущее выражение $\varphi(t)$, получаем, как легко видеть,

$$\frac{1}{2\pi i}\int_L \frac{\overline{\varphi}^*(\overline{t})\,dt}{t-z} + \frac{1}{2\pi i}\int_L \frac{\overline{t}\,d\varphi^*(t)}{t-z} = A(z) - \overline{C_j} - 2\overline{C_j^0}, \qquad [17a]$$

откуда следует, что $\varphi^*$ удовлетворяет функциональному уравнению [4] при условии замены постоянных $C_j$ новыми постоянными $C_j^* = C_j + 2C_j^0$. Таким образом мы опять можем построить решение исходной задачи, заменив в условии [3], первоначально произвольно зафиксированные постоянные $C_j$, новыми постоянными $C_j^*$. Заметим, что для фактического определения решения $\varphi^*(z)$, $\psi(z)$ исходной задачи нет надобности определять постоянные $C_j^0$ или $C_j^*$, ибо они все равно выпадут, когда мы будем определять функции $\varphi^*(z)$, $\psi(z)$ по их контурным значениям формулой Коши.

Рассмотрим, наконец, самый общий случай, когда $k_j\,(j = 1, \ldots, m)$ — какие угодно (вещественные) числа. Как будет показано ниже, однородная система, соответствующая [10], имеет, кроме трех решений, представляемых формулой [18], еще $m$ линейно независимых решений вида

$$\varphi_l(t) = \begin{cases} t + \varphi_l^0(t) + a_{ll} & (\text{на } L_l) \\ \varphi_l^0(t) + a_{lj} & (\text{на } L_j, j \neq l) \end{cases} \qquad (l = 1, \ldots, m;\ j = 1, \ldots, m+1) \qquad [20]$$

где $\varphi_l^0$ есть контурное значение некоторой функции $\varphi_l$, голоморфной в $S$, а $a_{lj}$ — определенные постоянные, причем $a_{l,\,m+1} = 0$. Составляя новое решение системы [10]:

$$\varphi(t) + \sum_1^m k_j \varphi_j(t),$$

легко убеждаемся, что числа $k_j$, соответствующие ему, равны нулю и что, таким образом, мы приходим к предыдущему случаю.

* Это не противоречит общей теории интегральных уравнений, ибо в нашем случае $A_1$ и $A_2$ не произвольные функции, а такие, что $A_1 - iA_2$ есть контурное значение функции, голоморфной вне $S$.

** Равенство нулю главного вектора обеспечивается уже предположением, что $f_1$ и $f_2$ непрерывны и однозначны на контуре.

*** Доказательство см. напр. в (2). Легко в нашем случае провести доказательство, исходя непосредственно из полученных здесь интегральных уравнений.

Покажем теперь, что однородная система действительно имеет решения вида [20]. Подставляя $\varphi_l(t)$ в уравнение [11], правая часть которого заменена нулем, приходим к уравнению:

$$\left[\frac{1}{2\pi i}\int_L \frac{\overline{\varphi_l^0}\,(\overline{t})\,dt}{t-z}+\frac{1}{2\pi i}\int_L \frac{\overline{t}\,d\varphi_l^0(t)}{t-z}\right]_e=-\left[\frac{1}{2\pi i}\int_{L_l}\frac{2\overline{t}\,dt}{t-z}\right]_e+2\overline{a}_{lj}. \qquad [21]$$

Это уравнение, как легко убедиться, если сравнить его с функциональным уравнением [4], будет наверное удовлетворено (при надлежащем выборе постоярных $a_{lj}$), если под $\varphi_l^0(z)$ подразумевать функцию $\varphi(z)$, которая соответствует решению первой основной задачи при следующем частном значени $f_1+if_2$:

$$f_1+if_2=-2t\ (\text{на } L_l),\quad f_1+if_2=0\ (\text{на } L_j,\ j\neq l), \qquad [22]$$

что соответствует случаю, когда контур $L_l$ подвержен равномерному давлению, численно равному 2, а остальные контуры свободны от внешних напряжений. Опираясь на теорему существования решения первой основной задачи [3], согласно которой решение всегда существует, если соблюдено условие [19], и замечая, что [22] удовлетворяет этому условию, можем считать существование решений [20] доказанным. Из теоремы единственности легко далее вывести, что кроме трех решений, объединенных формулой [18] и $m$ решений [20] нет других, линейно независимых от названных. Наконец, опираясь на теорему существования решения исходной задачи [3], легко выводим, что система [10], при произвольно зафиксированных $C_j$, имеет решения при единственном условии [19]. Действительно, упомянутая теорема утверждает, что при подходящем подборе $C_j$ контурная задача [3] имеет решения, если соблюдено условие [19]. Пусть $\varphi^*$, $\psi$ одно из этих решений; $\varphi^*$ очевидно удовлетворяет системе [10], при тех же значениях постоянных $C_j$. Но полагая $\varphi=\varphi^*-C_j^0$ и придавая $C_j^0$ подходящие значения, можно добиться того, чтобы постоянные $C_j$ в [10] получили любые заданные значения, а это и доказывает наше утверждение.

Физико-математический институт
Академии Наук им. В. А. Стеклова.
Ленинград.

Поступило
27 VI 1934.

---

*MATHÉMATIQUES*

## DISCUSSION DES NOUVELLES ÉQUATIONS INTÉGRALES DE LA THÉORIE DE L'ÉLASTICITÉ A DEUX DIMENSIONS

Par N. MUSCHELIŠVILI

membre correspondant de l'Académie

RÉSUMÉ

L'auteur démontre les propriétés suivantes des équations intégrales [10] de la note précédente (1):

1°. Dans le cas d'un domaine fini simplement connexe ($m=0$) le système homogène qui correspond au système [10] n'admet que la solution

$$\varphi(t)=kit+\alpha+i\beta=ki(\xi+i\eta)+\alpha+i\beta, \qquad [18]$$

$k$, $\alpha, \beta$ étant des constantes réelles arbitraires.* Cela revient au fait que le système [10] admet trois solutions indépendantes:

$$(p, q) = (-\eta, \xi); \quad (1, 0); \quad (0, 1).$$

Le système [10] lui-même admet des solutions pourvu que les fonctions données $f_1, f_2$ satisfassent à une condition unique: **

$$\int_L (f_1\, dx + f_2\, dy) = 0 \qquad [19]$$

qui exprime le fait que le moment résultant des efforts extérieurs doit être nul.*** Toute solution $\varphi(t) = p + iq$ du système [10] est la valeur périphérique d'une fonction $\varphi(z)$ holomorphe dans $S$, qu'on pourra calculer au moyen de la formule de Cauchy. La fonction $\psi(t)$, définie par [3], est aussi la valeur périphérique d'une fonction $\psi(z)$ holomorphe dans $S$. Les fonctions $\varphi(z)$, $\psi(z)$ ainsi définies donnent la solution du problème primitif [3].

2°. Dans le cas général ($m > 0$) le système homogène admet outre les trois solutions définies par [18], encore $m$ solutions de la forme suivante

$$\varphi_l(t) = \begin{cases} t + \varphi_l^0(t) + a_{ll} \text{ (sur } L_l) \\ \varphi_l^0(t) + a_{lj} \text{ (sur } L_j, j \neq l) \end{cases} \qquad (l = 1, \ldots, m;\ j = 1, \ldots, m+1) \qquad [20]$$

$\varphi_l^0(t)$ étant la valeur périphérque d'une certaine fonction $\varphi_l(z)$ holomorphe dans $S$.

Le système [10] lui-même (dans lequel les constantes sont fixées d'une façon arbitraire) admet toujours des solutions si la condition [19] est remplie. Une solution quelconque du système [10] n'est pas forcément la valeur périphérique d'une fonction holomorphe dans $S$. Mais en combinant cette solution avec les solutions [20] du système homogène on peut toujours obtenir une autre solution $\varphi(t)$ du système [10], qui peut être mise sous la forme:

$$\varphi(t) = \varphi^*(t) - C_j^0 \text{ (sur } L_j),$$

$\varphi^*(t)$ désignant la valeur périphérique d'une fonction $\varphi^*(z)$ holomorphe dans $S$. Cette fonction $\varphi^*(t)$ sera une solution de l'équation fonctionnelle [4], à condition d'y remplacer les constantes $C_j$ par d'autres constantes $C_j^*$ bien déterminées. Cela étant, il existe une seconde fonction $\psi(z)$ holomorphe dans $S$ qui fournit, avec $\varphi^*(z)$ la solution du problème primitif. Le calcul des fonctions $\varphi^*(z)$, $\psi(z)$, lorsque $\varphi(t)$ est connue, n'exige que l'application de la formule de Cauchy.

Institut physico-mathématique V. Stekloff
de l'Académie des Sciences.
Léningrad.

Manuscrit reçu
le 27. VI. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITTÉRATURE CITÉE

[1] Н. И. Мусхелишвили. ДАН, 1934, т. III, № 1, стр. 7. N. Muschelišvili. C. R. Acad. Sci. URSS, 1934, v. III, № 1, p. 10. [2] N. Muschelišvili. Mathem. Annalen, Bd. 107, 1932, S. 282. [3] С. Г. Михлин. ДАН, 1934, т. I, № 6, стр. 295. S. Michlin. C. R. Acad. Sci. URSS, 1934, v. I, № 6, p. 298.

* En disant que $\varphi = p + iq$ est une solution du système [10] nous entendons par là que $(p, q)$ est la solution de ce système.

** Ce fait ne contredit pas les theorèmes de Fredholm, puisque les fonctions $A_1$, $A_2$ qui figurent dans les seconds membres de [10] ne sont pas arbitraires: $A_1 - iA_2$ est la valeur périphérique d'une fonction holomorphe à l'extérieur de $S$.

*** Les fonctions $f_1$ et $f_2$ étant continues par hypothèse, la résultante générale des efforts extérieurs sera nulle (2).

Д. КРУТОВ

# К ТЕОРЕМЕ ПИКАРА-ЛАНДАУ

(*Представлено академиком С. Н. Бернштейном 23 V 1934*)

Известная теорема Пикара была обобщена Ландау. Он показал, что если

$$f(z) = a_0 + a_1 z + \ldots a_n z^n + \ldots \quad (a_1 \neq 0)$$

есть голоморфная функция внутри круга $|z| \leq R$, не принимающая значений 0 и 1, то имеет место неравенство:

$$R \leq \varphi(a_0, a_1) = \frac{2J_\nu(a_0)}{|a_1||\nu'(a_0)|}.$$

Найденная граница — точная (2).

В настоящей работе я даю результат, обобщающий теорему Пикара-Ландау для мероморфных функций.

Теорема. *Если* $\theta(z) = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \ldots$ *мероморфная функция внутри круга радиуса* $R$ *с центром в нулевой точке, и если* $\theta(z)$ *не принимает в этом круге ни одного из значений* $0, 1, -1$, *то существует такая функция* $L(a_0 a_1)$, *что*

$$R \leq L(a_0, a_1).$$

Доказательство. Пусть $\theta(z)$ мероморфная функция (нулевая точка не полюс), так что в окрестности нулевой точки $\theta(z)$ разлагается в ряд

$$\theta(z) = a_0 + a_1 z + a_2 z^2 + \ldots \qquad (a_0 \neq 0,\ a_1 \neq 0). \qquad [1]$$

Допустим, что $\theta(z)$ в круге $|z| \leqslant R$ не принимает трех значений $0, 1$ и $-1$

Построим вспомогательную функцию:

$$f(z) = \frac{2\theta(z)}{\theta(z) + 1} \qquad [2]$$

Эта функция будет голоморфной в круге $|z| = R$ и не будет в нем принимать значений 0 и 1. Но в круге $|z| = R$ $f(z)$ разлагается в ряд

$$f(z) = b_0 + b_1 z + b_2 z^2 + \ldots, \qquad [3]$$

где

$$b_0 = \frac{2a_0}{a_0 + 1}, \quad b_1 = \frac{2a_1}{(a_0 + 1)^2}. \qquad [3']$$

В силу условия голоморфности ряд [3] будет сходящийся внутри круга $|z| = R$.

Рассмотрим вспомогательную функцию:

$$\Omega(z) = \omega[f(z)] = \frac{\nu[f(z)] - \nu(b_0)}{\nu[f(z)] - \nu(b_0)} = A_1 z + A_2 z^2 + \ldots \qquad [4]$$

Эта функция голоморфна внутри круга $|z|=R$, и $|\Omega(z)|<1$ при $|z|<R$, причем

$$A_1=\frac{1}{2\pi i}\int_C \frac{\Omega(z)\,dz}{z^2},$$

где контур $C$ есть круг радиуса $(R-\varepsilon)$, откуда

$$|A_1|\leqslant\frac{1}{R-\varepsilon},$$

заставляем $\varepsilon$ стремиться к 0, будем иметь:

$$R\leqslant\frac{1}{|A_1|}.$$

Из [4] получаем:

$$\Omega'(z)=\omega'[f(z)]f'(z)$$

или

$$A_1=\omega'(b_0)b_1. \qquad [5]$$

Так как мы имеем:

$$\omega(z)=\frac{\nu(z)-\nu(b_0)}{\nu(z)-\overline{\nu(b_0)}},$$

то

$$\omega'(b_0)=\frac{\nu'(b_0)}{2J\nu(b_0)}.$$

Подставим полученное выражение в [5] и вместо $b_0$ и $b_1$ возьмем их выражения из [3']; будем иметь:

$$A_1=\frac{\nu'\left(\frac{2a_0}{a_0+1}\right)a_1}{(a_0+1)^2 J\nu\left(\frac{2a_0}{a_0+1}\right)}.$$

Следовательно

$$R\leqslant\frac{J\nu\left(\frac{2a_0}{a_0+1}\right)|a_0+1|^2}{|a_1|\left|\nu'\left(\frac{2a_0}{a_0+1}\right)\right|},$$

т. е. $R$ радиус круга, где $\theta(z)$ не принимает трех значений $0, 1, -1$, должен быть не больше величины

$$\frac{J\nu\left(\frac{2a_0}{a_0+1}\right)|a_0+1|^2}{|a_1|\left|\nu'\left(\frac{2a_0}{a_0+1}\right)\right|},$$

которая есть функция лишь двух коэффициентов ряда [1].

Допустим, что $a_1=0\ldots$

Пусть $\theta(z)=a_0+a_n z^n+\ldots$, $|a_n|\neq 0$.

Можно аналогичным методом получить, что

$$R \leqslant \sqrt[n]{\frac{|1+a_0|^2 J_\nu\left(\frac{2a_0}{a_0+1}\right)}{|a_n|\nu!\left(\frac{2a_0}{a_0+1}\right)}},$$

причем найденная граница точная.

Теорема. *Пусть* $f(z)=a_1 z+\ldots+a_n z^n+\ldots$ $(a_0=0,\ a_1\neq 0)$ *голоморфная или мероморфная функция внутри и на границе круга* $|z|\leqslant R$; *тогда если эта функция внутри этого круга не принимает какого нидудь значения* $\alpha(|\alpha|\leqslant r)$, то

$$\min_{|z|=R}|f(z)-\alpha|\leqslant re^{-\frac{R|a_1|}{re}}.$$

Доказательство. Рассмотрим функцию:

$$\theta(z)=\frac{1}{(f(z)-\alpha)^n},$$

где

$$n=\frac{er}{R|a_1|}.$$

Если функция $\theta(z)$ будет многозначной, то мы рассмотрим какое-нибудь определенное значение. Допустим, что функция $f(z)$ внутри и на границе круга $|z|\leqslant R$ не принимает значения $\alpha$; тогда функция $\theta(z)$ будет голоморфной в области $|z|\leqslant R$. Отсюда имеем:

$$\frac{n|a_1|}{r^{n+1}}\leqslant\frac{1}{2\pi}\left|\int_L\frac{dz}{(f(z)-\alpha)^n z^2}\right|\leqslant\frac{1}{\min|f(z)-\alpha|^n\cdot R},$$

где

$$|z|\leqslant R,$$

или

$$\min_{|z|=R}|f(z)-\alpha|^n\leqslant r^n e^{-1},$$

откуда

$$\min_{|z|=R}|f(z)-\alpha|\leqslant re^{-\frac{R|a_1|}{re}},$$

что и требовалось доказать.

Казанский государственный университет.

Поступило 23 V 1934.

# ZUM PICARD-LANDAU'SCHEN SATZ

Von D. KRUTOV

*(Vorgelegt von S. Bernstein, Mitglied der Akademie, d. 23. V. 1934)*

Der berühmte Picardsche Satz wurde von Landau (1) folgendermassen verallgemeinert: Ist

$$f(z)=a_0+a_1 z+\ldots+a_n z^n+\ldots\ (a_1\neq 0)$$

eine analytische Funktion, die innerhalb des Kreises $|z|=R$ holomorph ist und dort die Werte 0 und 1 auslässt, so gilt:

$$R\leqq\varphi(a_0,a_1)=\frac{2J\nu(a_0)}{|a_1|\cdot|\nu'(a_0)|},$$

wobei $\nu(z)$ die bekannte Modulfunktion ist. Diese Grenze ist genau (2). In dieser Arbeit will ich diesen Satz auf meromorphe Funktionen erweitern.

Satz. *Ist* $\theta(z)=a_0+a_1 z+a_2 z^2+\ldots$ *eine innerhalb des Kreises* $|z|=R$ *meromorphe Funktion, welche dort die Werte* $0,1,-1$ *auslässt, so gilt*

$$R\leqq L(a_0,a_1),$$

*wobei* $L(a_0,a_1)$ *eine leicht bestimmbare Funktion von* $a_0$, $a_1$ *ist.*

Beweis. Bei unseren Voraussetzungen ist

$$f(z)=\frac{2\theta(z)}{\theta(z)+1}$$

innerhalb von $|z|=R$ holomorph und lässt dort die Werte 0,1 aus. Ist

$$f(z)=b_0+b_1 z+b^2 z^2+\ldots,$$

so gilt:

$$b_0=\frac{2a_0}{a_0+1},\qquad b_1=\frac{2a_1}{(a_0+1)^2}.$$

Die Hilfsfunktion

$$\Omega(z)=\omega[f(z)]=\frac{\nu[f(z)]-\nu[b_0]}{\nu[f(z)]-\overline{\nu[b_0]}} \qquad [4]$$

ist in $|z|\leqq R$ holomorph und absolut $<1$. Nun ist

$$A_1=\frac{1}{2\pi i}\int_C\frac{\Omega(x)dz}{z^2},$$

wobei $C$ der Kreis $|z|=R-\varepsilon$ ist. Daraus folgt:

$$|A_1|\leqq\frac{1}{R-\varepsilon},$$

und wegen $\varepsilon\to 0$:

$$|A_1|\leqq\frac{1}{R}.$$

Aus [4] folgt

$$\Omega'(z)=\omega'[f(z)]f'(z),$$

oder

$$A_1=\omega'(b_0)b_1. \qquad [5]$$

Da aber

$$\omega(z)=\frac{\nu(z)-\nu(b_0)}{\nu(z)-\nu(b_0)},$$

so ist:

$$\omega'(b_0)=\frac{\nu'(b_0)}{2J\nu(b_0)}.$$

Setzen wir diesen Wert in [5] ein und nehmen für $b_0$, $b_1$ ihre Ausdrücke [3'],* so erhalten wir:

$$A_1=-\frac{\nu'\left(\frac{2a_0}{a_0+1}\right)a_1}{(a_0+1)^2 J\nu\left(\frac{2a_0}{a_0+1}\right)},\quad \text{woraus folgt:}\quad R\leqq\frac{J\nu\left(\frac{2a_0}{a_0+1}\right)|a_0+1|^2}{|a_1|\cdot\left|\nu'\left(\frac{2a_0}{a_0+1}\right)\right|}.$$

Nun sei $a_1=0$. Ist $\theta(z)=a_0+a_n z^n+\ldots$, $|a_n|\neq 0$, so folgt analog

$$R\leqq\sqrt[n]{\frac{|1+a_0|^2\cdot J\nu\left(\frac{2a_0}{a_0+1}\right)}{|a_n|\cdot\left|\nu'\left(\frac{2a_0}{a_0+1}\right)\right|}},$$

Diese Grenze ist ebenfalls genau.

Satz. *Ist* $f(z)=a_1 z+\ldots+a_n z^n+\ldots$ $(a_0=0,\ a_1\neq 0)$ *innerhalb und auf Grenze von* $|z|\leqq R$ *holomorph und lässt sie dort einen Wert* $\alpha$ $(|\alpha|\leqq r)$ *aus, so gilt:*

$$\min_{|z|=R}|f(z)-\alpha|\leqq re^{-\frac{R|a_1|}{re}}.$$

Beweis. Wir betrachten die Funktion

$$\theta(z)=\frac{1}{(f(z)-\alpha)^n},\qquad n=\frac{er}{R|a_1|}.$$

Ist $\theta(z)$ mehrdeutig, so wählen wir einen ihrer Zweige. Nehmen wir an, dass die Funktion $f(z)$ innerhalb und auf der Grenze von $|z|\leqq R$ den Wert $\alpha$ auslasse, so ist $\theta(z)$ in $|z|\leqq R$ holomorph. Daraus folgt:

$$\frac{n\cdot|a_1|}{r^{n+1}}\leqq\frac{1}{2\pi}\left|\int_\Gamma\frac{dz}{(f(z)-\alpha)^n z^2}\right|\leqq\frac{1}{\min|f(z)-\alpha|^n\cdot R},$$

wobei $|z|\leqq R$ ist, oder:

$$\min_{|z|=R}|f(z)-\alpha|^n\leqq r^n e^{-1},$$

woraus folgt:

$$\min|f(z)-\alpha|\leqq re^{-\frac{R|a_1|}{re}}$$

w. z. b. w.

Staatliche Universität.
Kasan.

Eingegangen
d. 28. V. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] Sitzber. preuss. Akad., 1904. [2] Carathéodory. C. R., t. 141, 1905.

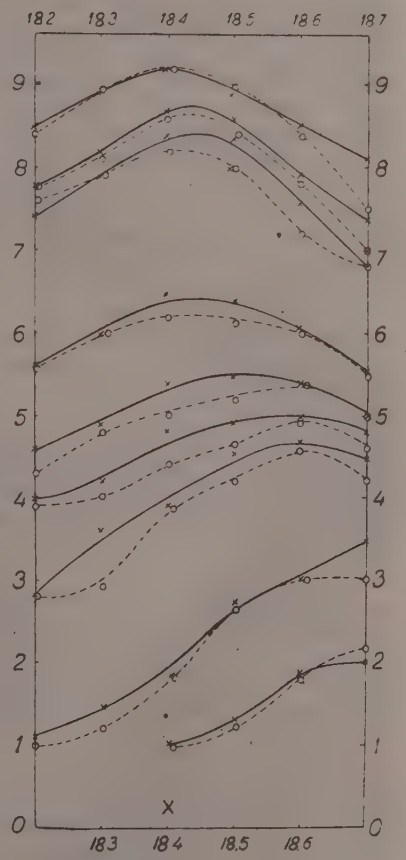
* Siehe die entsprechende Formel im russischen Text.

В. Г. ФЕСЕНКОВ

член-корреспондент Академии Наук

# ОБ УСТОЙЧИВОСТИ ФОТОМЕТРИЧЕСКОЙ ШКАЛЫ ДЛЯ ФОКАЛЬНЫХ ЗВЕЗДНЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ

Пусть имеем шкалу, представляющую ряд фокальных изображений звезд. Эта шкала может быть получена при помощи последовательных снимков одной и той же достаточно яркой звезды с экспозициями, изменяющимися в геометрической прогрессии. Пусть кроме того на фотографической пластинке, поставленной в надлежащем положении по отношении к объективу, имеются фокальные изображения звезд, фотометрические величины которых могут быть выведены при помощи нескольких опорных звезд. В этих условиях весьма просто построить кривую, представляющую корреляционную зависимость между отсчетами нашей шкалы сравнения и фотометрическими величинами звезд. Если последние будут ослаблены, характер корреляционной зависимости остается прежним; меняется лишь отсчет нуль-пункта. При отсутствии опорных звезд на каждой данной пластинке проблема фотографической фотометрии оставалась бы такой же простой, если бы малые изменения положения пластинок по отношению к объективу, всегда имеющие место при различных экспозициях, не влияли бы на характер фотометрической шкалы. Нужно было бы только принять раз навсегда один и тот же режим проявления, сушки и т. п., определяя нуль-пункт шкалы при помощи сравнительно ярких звезд, всегда имеющихся на пластинке. К сожалению в действительности дело обстоит гораздо сложнее. Малейшее перемещение пластинки по отношению к объективу влечет за собой некоторое изменение в структуре фокального изображения звезды и это сказывается различным образом на виде фокальных изображений звезд разной яркости. Более того, звездные изображения, полученные одновременно, но с различными частями объектива (случай призматического спутника), также подвергаются изменению различным образом. В случае светосильных объективов эти изменения почти исключительно зависят от неустойчивости фокуса.



Остановимся на этом вопросе, практическое значение которого очевидно.

Вследствие хроматической и сферической аберраций, а также других недостатков оптики фотографической камеры, нет возможности фиксировать фокусное расстояние вполне определенным образом. Каждая зона объектива имеет свое собственное фокальное расстояние для каждой длины волны. В этих условиях единственное средство достигнуть наилучшего положения фокуса заключается в следующем. Данный объектив предварительно изучается с точки зрения его аберраций, например по способу Гартмана. Предположим, поэтому, что фокусное расстояние для каждой зоны объектива и для каждой длины волны известно из опыта. В таком случае возможно вычислить (пренебрегая диффракцией), какова должна быть поправка к данному положению пластинки по отношению к объективу, для того чтобы общая сумма радиаций, проходящих через объектив, соответствовала бы концентрации на наименьшей возможной площади пластинки. Подробности подобного вычисления изложены мною в другом месте.*

Упомянем, что наиболее распространенные объективы, как Триплеты и Тессары Цейсса, дают изображение звезды видимым образом наименьшее при несколько экстрафокальном положении пластинки. При еще большем удалении пластинки от объектива центральное ядро делается еще меньше, но окружается постепенно расширяющейся диффузной туманностью.

Для изучения изменений фотометрической шкалы в функции положения пластинки по отношению к фокусу, мною фотографировались искусственные звезды, помещенные на расстоянии 40 метров от инструмента. Эти звезды были образованы маленькими круглыми диафрагмами, освещенными лампой через несколько молочных стекол и голубой фильтр, соответственным образом подобранный. Распределение энергии в видимой части спектра приблизительно соответствовало звезде спектрального типа *G*. В общей сложности имелось 18 подобных звезд, причем в среднем различие яркости между смежными звездами составляло примерно 0.4 звездной величины. Эти звезды фотографировались с экспозициями в $2^m$ и $30^s$, причем пластинка смещалась в обоих случаях по отношению к объективу на 0.2 мм. Полученные таким путем звездные изображения, которые все представлялись более или менее фокальными, сравнивались затем с промежуточной шкалой, упомянутой выше. Отсчеты этой шкалы в функции положения пластинки (меньшие числа соответствуют более ярким звездам) представлены на прилагаемых графиках (стр. 83). Непрерывные и пунктирные кривые изображают отсчеты для двух различных серий наблюдений, полученных и измеренных в тождественных условиях. Они наглядно представляют следующий любопытный факт. Градация шкалы, представляющей фокальные звездные изображения в функции их фотометрической величины, уменьшается все более и более по мере удаления от объектива, начиная с положения наилучшего фокуса.

Градация шкалы и ее характер, не принимая во внимание положения нуль-пункта, остаются в существенном без изменения, если приближать пластинку к объективу, начиная с положения ее наилучшего фокуса.

Следующая таблица содержит разности отсчетов шкалы для тех же искусственных звезд, обозначенных № 1—9, но для различных фокальных установок по шкале камеры (18.4 — отсчет наилучшего фокуса).

* Труды Госуд. астрономического института им. Штернберга (в печати).

Пластинка № 1 — Plaque № 1

| | 18.2 | 18.3 | 18.4 | 18.5 | 18.6 | 18.7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | — | — | —0.8 | —1.4 | —1.1 | —1.5 |
| 2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 3 | 1.9 | 2.1 | 2.1 | 1.8 | 1.7 | 1.0 |
| 4 | 2.9 | 2.7 | 3.0 | 2.2 | 2.0 | 1.3 |
| 5 | 3.5 | 3.4 | 3.6 | 2.8 | 2.4 | 1.5 |
| 6 | 4.5 | 4.5 | 4.7 | 3.7 | 3.1 | 2.0 |
| 7 | 7.3 | 7.4 | 7.6 | 6.7 | 5.6 | 3.3 |
| 8 | 7.7 | 7.7 | 7.9 | 6.9 | 5.9 | 4.9 |
| 9 | 8.4 | 8.4 | 8.4 | 7.2 | 6.5 | 5.6 |

Пластинка № 2 — Plaque № 2

| | 18.2 | 18.3 | 18.4 | 18.5 | 18.6 | 18.7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | — | — | —0.8 | —1.4 | —1.2 | —0.8 |
| 2 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 3 | 2.0 | 1.9 | 2.1 | 1.6 | 1.6 | 1.2 |
| 4 | 2.9 | 2.8 | 2.6 | 2.0 | 1.9 | 1.6 |
| 5 | 3.3 | 3.6 | 3.2 | 2.6 | 2.4 | 2.0 |
| 6 | 4.6 | 4.8 | 4.4 | 3.5 | 3.0 | 2.5 |
| 7 | 7.6 | 7.7 | 7.4 | 6.4 | 5.2 | 3.8 |
| 8 | 7.8 | 7.9 | 7.8 | 6.8 | 5.8 | 5.0 |
| 9 | 8.4 | 8.7 | 8.4 | 7.4 | 6.4 | 5.5 |

Отсюда следует, что погрешности установки на фокус, в результате которых пластинка смещается к объективу, не оказывают вредного влияния при определении фотографических звездных величин; напротив того, необходимо во чтобы то ни стало избегать смещений пластинки в противоположную сторону.

Астрофизическая обсерватория
Московского государственного университета.
Кучино.

Поступило
20 V 1934.

---

*ASTRONOMIE*

## SUR LA STABILITÉ DE L'ÉCHELLE PHOTOMÉTRIQUE POUR LES IMAGES FOCALES D'ÉTOILES

**Par V. FESENKOV (FESSENKOFF)**

**membre correspondant de l'Académie**

Imaginons que nous avons obtenu une échelle représentant une série d'images focales d'étoiles. Cette échelle peut être construite, par exemple, à l'aide de poses variant en rapport géométrique d'une seule étoile suffisamment brillante.

Imaginons de plus que sur la plaque photographique placée dans une position convenable par rapport à l'objectif on a les images focales d'étoiles dont les grandeurs photométriques peuvent être déduites à l'aide de quelques étoiles de référence. Dans ces conditions il est bien simple de tracer la courbe représentant la corrélation entre les lectures de notre échelle de comparaison et les grandeurs photométriques des étoiles. Si ces dernières sont affaiblies, le caractère de la corrélation mentionnée reste le même; il n'y a que la lecture du zéro qui change.

Si les choses se passent ainsi pour différentes poses faites dans les différentes conditions exerçant une influence notable sur la mise de la plaque au foyer, le problème de la photométrie photographique est bien simple. Il n'y a qu' à adopter strictement le même régime de développement, de séchage etc., et avec le zéro de l'échelle convenablement déterminé à l'aide d'étoiles assez brillantes se trouvant toujours sur la plaque on pourrait déterminer les grandeurs photographiques avec la même et seule échelle, fixée une fois pour toutes. Malheureusement, en réalité les conditions sont bien plus compliquées. Le moindre déplacement de la plaque par rapport à l'objectif amène un certain changement dans la structure de l'image focale qui se traduit d'une façon différente dans l'aspect des étoiles de diverses grandeurs. Plus que cela, les images obtenues simultanément en utilisant les parties centrales de l'objectif ou bien avec l'objectif totalement découvert sont influencées d'une façon sensiblement différente. Dans le cas d'appareils très lumineux ces changements sont dus principalement à l'instabilité du foyer.

Partant de là je me suis proposé d'examiner de près cette question dont l'importance pratique est évidente pour toutes les recherches de ce genre.

A cause des aberrations chromatiques et d'autres imperfections de l'optique il n'est pas possible de fixer la distance focale d'une façon déterminée. En fait chaque zone de l'objectif possède sa propre distance focale pour chaque longueur d'onde. Par conséquent il arrive toujours qu'il n'est pas possible de juger avec certitude quelle image photographique correspond à la mise au foyer la meilleure possible. A mon avis le seul moyen d'y parvenir est le suivant. Imaginons que notre objectif est étudié au point de vue des aberrations, par exemple, suivant la méthode de Hartmann. Imaginons que la distance focale pour une zone déterminée de l'objectif et pour la radiation monochromatique est connue par l'expérience. Alors il est possible de calculer (la diffraction étant négligée) la correction à appliquer à la position de la plaque relativement à l'objectif pour que la somme totale des radiations passant par l'objectif soit concentrée sur l'aire la moindre possible de la plaque.

Les détails de pareil calcul sont exposés ailleurs.*

On peut mentionner que pour les objectifs très repandus comme les Tessars et Triplets de Zeiss l'image focale la plus petite et apparemment la meilleure correspond à une position sensiblement extrafocale de la plaque. En éloignant la plaque encore davantage de l'objectif nous obtenons un noyau central très petit entouré d'une coma qui devient de plus en plus large.

Pour examiner la variation de l'échelle en fonction de la position de la plaque par rapport au foyer j'ai photographié des étoiles artificielles placées à une distance de 40 mètres de l'instrument. Ces étoiles étaient

* Travaux de l'Institut astronomique de Moscou (sous presse).

formées par de petits diaphragmes circulaires éclairés par la lampe à travers quelques verres opales et un écran absorbant bleu. La distribution de l'énergie dans la partie visuelle du spectre correspond à celle d'une étoile du type spectral 9. Nous avons au total 18 étoiles artificielles qui sont données par deux boîtes placées l'une à côté de l'autre. Au cours de la construction de cet appareil j'ai tâché de réaliser entre les étoiles voisines une différence d'éclat constante, notamment de 0.4 grandeur stellaire.

Ces étoiles sont photographiées avec des poses de $2^m$ et $30^s$ en déplaçant chaque fois la plaque de 0.2 mm de sa position de meilleur foyer. Les images des étoiles artificielles qui sont toutes à peu près focales étaient ensuite comparées avec l'échelle intermédiaire mentionnée plus haut. Les lectures de cette échelle en fonction da la position de la plaque (les nombres plus petits correspondant aux étoiles plus brillantes) sont tracées sur la representation graphique ci-jointe.

Les courbes continues et les courbes pointillées réprésentent les séries diverses obtenues et mesurées dans des conditions identiques. Nous pouvons énoncer le fait suivant qui paraît avoir une importance pratique.

L'etendue de l'échelle représentant les images focales d'étoiles en fonction de leur grandeur photométriques diminue de plus en plus à partir de la meilleure position du foyer si l'on s'éloigne de l'objectif.

L'étendue de l'échelle et son caractère essentiel sans parler du point de zéro reste sensiblement la même si l'on déplace la plaque à partir de la meilleure position du foyer vers l'objectif.

La table (v. page 85) contient les lectures de l'échelle pour les mêmes étoiles artificielles numérotées par 1—9 pour des mises au foyer différentes (18.4 étant la meilleure position).

Il en résulte que dans toutes les recherches analogues de la photométrie photographique les erreurs dans la mise au foyer qui se traduisent dans le déplacement vers l'objectif sont sans importance pour les déterminations des grandeurs photographiques. Par contre il est nécessaire d'éviter à tout prix des déplacements de la plaque dans le sens opposé.

Observatoire astrophysique
de l'Université de Moscou,
Kutchino.

Manuscrit reçu
le 20. V. 1934.

---

*ФИЗИКА*

**Ю. А. КРУТКОВ**
**член-корреспондент Академии Наук**

## К ТЕОРИИ БРОУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ

### О РАСПРЕДЕЛЕНИИ ФАЗ, СКОРОСТЕЙ И СМЕЩЕНИЙ СВОБОДНОЙ ЧАСТИЦЫ

§ 1. Мы получили для плотности вероятности фазы (состояния движения) свободной броуновской частицы следующее выражение (1):

$$f(v,x,t) = \frac{1}{(2\pi i)^2} \int_{-i\infty}^{+i\infty}\int e^{z+\lambda v+\mu x}\, d\lambda d\mu, \qquad [1]$$

где

$$z = \int_{\left(\lambda-\frac{\mu}{P}\right)e^{-Pt}+\frac{\mu}{P}}^{\lambda} \frac{\chi(\lambda)\,d\lambda}{P\lambda-\mu} + F\left[\left(\lambda-\frac{\mu}{P}\right)e^{-Pt}+\frac{\mu}{P},\ \mu\right]. \qquad [2]$$

Полагаем $t=0$ и вводим обозначение

$$f(v, x, 0) = g(v, x). \qquad [3]$$

Тогда имеем

$$z|_{t=0} = F(\lambda, \mu) \qquad [4]$$

и обращение [1] дает нам

$$e^{F(\lambda,\mu)} = \int_{-\infty}^{+\infty}\int e^{-\lambda v - \mu x} g(v, x)\, dv\, dx \qquad [5]$$

и, следовательно,

$$exp\, F\left[\left(\lambda - \frac{\mu}{P}\right) e^{-Pt} + \frac{\mu}{P}, \mu\right] = \int_{-\infty}^{+}\int exp\left[-\left\{\left(\lambda - \frac{\mu}{P}\right) e^{-Pt} + \frac{\mu}{P}\right\} v - \mu x\right] g(v, x)\, dv\, dx, \qquad [6]$$

Отсюда имеем окончательно:

$$f(v, x, t) = \frac{1}{(2\pi i)^2}\int\int\int\int exp\left[I + \lambda v + \mu x - \left\{\left(\lambda - \frac{\mu}{P}\right) e^{-Pt} + \frac{\mu}{P}\right\} u - \mu y\right] g(u, y)\, d\lambda\, d\mu\, du\, dy, \qquad [7]$$

где интегрировать по $\lambda$ и $\mu$ следует от $-i\infty$ до $+i\infty$, а по $u$ и $y$ от $-\infty$ до $+\infty$ и $I$ обозначает интеграл в [2]. [7] есть данное без доказательства выражение [11] цитированной заметки. Полагаем теперь функцию $\chi(\lambda)$ равной (2)

$$\chi(\lambda) = \frac{P}{2a}\lambda^2, \qquad [8]$$

где $\frac{1}{2a}$ равно среднему квадрату скорости при равновесии. После простой выкладки имеем:

$$I = \alpha\lambda^2 + \beta\mu^2 + \gamma\lambda\mu, \qquad [9]$$

где

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{1}{4a}\left(1 - e^{-2Pt}\right), \\ \beta &= \frac{1}{4aP^2}\left[2Pt - 3 + 4e^{-Pt} - e^{-2Pt}\right], \\ \gamma &= \frac{1}{2aP}\left[1 - 2e^{-Pt} + e^{-2Pt}\right]. \end{aligned}\right\} \qquad [10]$$

Показатель в [7] имеет, таким образом, вид

$$\alpha\lambda^2 + \beta\mu^2 + \gamma\lambda\mu + \xi\lambda + \eta\mu, \qquad [11]$$

где $\xi$ и $\eta$ имеют следующие значения:

$$\left.\begin{aligned} \xi &= v - ue^{-Pt}, \\ \eta &= x - y - \frac{u}{P}\left(1 - e^{-Pt}\right). \end{aligned}\right\} \qquad [12]$$

Выполняя в [7] интегрирование по $\lambda$ и $\mu$ получаем:

$$f(v,x,t)=\frac{1}{2\pi\sqrt{4\alpha\beta-\gamma^2}}\int_{-\infty}^{+\infty}\int exp\left[-\frac{\beta\xi^2+\alpha\eta^2-\gamma\xi\eta}{4\alpha\beta-\gamma^2}\right]g(u,y)\,du\,dy. \qquad [13]$$

Это — общая формула, позволяющая вычислить плотность вероятности фазы для любого $t\geqslant 0$ по ее начальному значению. Для $4\alpha\beta-\gamma^2$ получаем:

$$4\alpha\beta-\gamma^2=\frac{1}{2a^2P^2}\left[Pt\left(1-e^{-2Pt}\right)-2\left(1-e^{-Pt}\right)^2\right]. \qquad [14]$$

Если в момент $t=0$ все частицы находятся в точке $x=x_0$ и все имеют скорость $v=v_0$, то следует положить

$$g(u,y)=\delta(u-v_0)\,\delta(x-x_0), \qquad [15]$$

и [13] дает нам в этом случае:

$$f(v,x,t;v_0,x_0)=\frac{1}{2\pi\sqrt{4\alpha\beta-\gamma^2}}exp\left[-\frac{\beta\xi^2+\alpha\eta^2-\gamma\xi\eta}{4\alpha\beta-\gamma^2}\right], \qquad [16]$$

причем

$$\left.\begin{aligned}\xi&=v-v_0e^{-Pt},\\ \eta&=x-x_0-\frac{v_0}{P}\left(1-e^{-Pt}\right).\end{aligned}\right\} \qquad [17]$$

§ 2. (3) Функции распределения для скоростей и смещений получаются из [7] интегрированием по $x$ и $v$ соответственно:

$$f_1(v,t)=\int_{-\infty}^{+\infty}f(v,x,t)\,dx,\quad f_2(x,t)=\int_{-\infty}^{+\infty}f(v,x,t)\,dv). \qquad [18]$$

Так как $x$ и $v$ в [7] стоят только в показателе в виде $\lambda v$ и $\mu x$, то в силу известного представления $\delta$-функции

$$\delta(\xi)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{i\xi\eta}\,d\eta,$$

функции $f_1$ и $f_2$ получаются, если мы в [7] полагаем равными нулю $\mu$ или $\lambda$ и отбрасываем соответствующее интегрирование и множитель $1/2\pi i$.

Простая выкладка дает нам:

$$(a)\qquad f_1(v,t)=\sqrt{\frac{a}{\pi\Theta}}\int_{-\infty}^{+\infty}g(u,y)\,e^{-\frac{a\xi^2}{\Theta}}\,du\,dy=\sqrt{\frac{a}{\pi\Theta}}\int_{-\infty}^{+\infty}g(u)\,e^{-\frac{a\xi^2}{\Theta}}\,du, \qquad [19]$$

где

$$\Theta=1\,e^{-2Pt},\qquad g(u)=\int_{-\infty}^{+\infty}g(u,y)\,dy; \qquad [20]$$

$$(b)\qquad f_2(x,t)=P\sqrt{\frac{a}{\pi\vartheta}}\int_{-\infty}^{+\infty}\int g(u,y)\,e^{-\frac{aP^2\eta^2}{\vartheta}}\,du\,dy, \qquad [21]$$

где

$$\vartheta = 4aP^2\beta = 2Pt - 3 + 4e^{-Pt} - e^{-2Pt}. \qquad [22]$$

Если положить $g(u, y) = \delta(u - v_0)\,\delta(y - x_0)$, то получаем

$$f_1(v, t; v_0) = \sqrt{\frac{a}{\pi\vartheta}}\, e^{-\frac{(v - v_0 e^{-Pt})^2}{\vartheta}} \qquad [23]$$

и

$$f_2(x, t; v_0, x_0) = P\sqrt{\frac{a}{\pi\vartheta}}\, exp\left[-\frac{aP^2\left\{x - x_0 - \frac{v_0}{P}(1 - e^{-Pt})\right\}^2}{\vartheta}\right]. \qquad [24]$$

Физико-математический институт
Академии Наук им. В. А. Стеклова.
Ленинград.

Поступило
13 VI 1934.

---

*PHYSIK*

## ZUR THEORIE DER BROWNSCHEN BEWEGUNG

### ÜBER DIE VERTEILUNG DER PHASEN, GESCHWINDIGKEITEN UND VERRÜCKUNGEN EINES FREIEN TEILCHENS

**Von G. KRUTKOW**

**korrespondierendem Mitglied der Akademie**

**§ 1.** Wir haben für die Wahrscheinlichkeitsdichte der Phase (des Bewegungszustandes) eines freien Brownschen Teilchens folgenden Ausdruck abgeleitet (1)

$$f(v, x, t) = \frac{1}{(2\pi i)^2}\int_{-i\infty}^{+i\infty}\int e^{z + \lambda v + \mu x}\, d\lambda\, d\mu, \qquad [1]$$

wo

$$z = \int_{\left(\lambda - \frac{\mu}{P}\right)e^{-Pt} + \frac{\mu}{P}}^{\lambda} \frac{\chi(\lambda)\, d\lambda}{P\lambda - \mu} + F\left[\left(\lambda - \frac{\mu}{P}\right)e^{-Pt} + \frac{\mu}{P},\ \mu\right] \qquad [2]$$

ist. Wir setzen nun $t = 0$ und führen die Bezeichnung

$$f(v, x, 0) = g(v, x) \qquad [3]$$

ein. Man hat dann

$$z|_{t=0} = F(\lambda, \mu); \qquad [4]$$

und durch Umkehrung von [1] wird erhalten:

$$e^{F(\lambda, \mu)} = \int_{-\infty}^{+\infty}\int e^{-\lambda v - \mu x}\, g(v, x)\, dv\, dx, \qquad [5]$$

also

$$\exp F\left[\left(\lambda-\frac{\mu}{P}\right)e^{-Pt}+\frac{\mu}{P},\ \mu\right]=\int_{-\infty}^{+\infty}\int\exp\left[-\left\{\left(\lambda-\frac{\mu}{P}\right)e^{-Pt}+\frac{\mu}{P}\right\}v-\right.$$
$$\left.-\mu x\right]g(v,x)\,dv\,dx \qquad [6]$$

und schliesslich

$$f(v,x,t)=\frac{1}{(2\pi i)^2}\int\int\int\int\exp\left[I+\lambda v+\mu x-\left\{\left(\lambda-\frac{\mu}{P}\right)e^{-Pt}+\frac{\mu}{P}\right\}u-\right.$$
$$\left.-\mu y\right]g(u,y)\,d\lambda\,d\mu\,du\,dy, \qquad [7]$$

wo die Integration über $\lambda$ und $\mu$ von $-i\infty$ bis $+i\infty$, über $u$ und $y$ von $-\infty$ bis $+\infty$ auszuführen ist und $I$ das Integral in [2] bedeutet. [7] Ist der in der zitierten Notiz ohne Beweis gegebene Ausdruck [11].

Wir machen nun in [2] für die Funktion $\chi(\lambda)$ den Ansatz (2)

$$\chi(\lambda)=\frac{P}{2a}\lambda^2, \qquad [8]$$

wo $\frac{1}{2a}$ dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat im Gleichgewicht gleich ist. Nach einfacher Rechnung erhält man:

$$I=\alpha\lambda^2+\beta\mu^2+\gamma\lambda\mu \qquad [9]$$

mit

$$\left.\begin{aligned}\alpha&=\frac{1}{4a}\left(1-e^{-2Pt}\right),\\ \beta&=\frac{1}{4aP^2}\left[2Pt-3+4e^{-Pt}-e^{-2Pt}\right],\\ \gamma&=\frac{1}{2aP}\left[1-2e^{-Pt}+e^{-2Pt}\right].\end{aligned}\right\} \qquad [10]$$

Der Exponent in [7] kann also geschrieben werden:

$$\alpha\lambda^2+\beta\mu^2+\gamma\lambda\mu+\xi\lambda+\eta\mu, \qquad [11]$$

wo $\xi$ und $\eta$ folgende Bedeutung haben:

$$\left.\begin{aligned}\xi&=v-ue^{-Pt},\\ \eta&=x-y-\frac{u}{P}\left(1-e^{-Pt}\right).\end{aligned}\right\} \qquad [12]$$

Führt man in [7] die Integration über $\lambda$ und $\mu$ aus, so wird erhalten:

$$f(v,x,t)=\frac{1}{2\pi\sqrt{4\alpha\beta-\gamma^2}}\int_{-\infty}^{+\infty}\int\exp\left[-\frac{\beta\xi^2+\alpha\eta^2-\gamma\xi\eta}{4\alpha\beta-\gamma^2}\right]g(u,y)\,du\,dy. \qquad [13]$$

Dies ist die allgemeine Formel, welche die Phasenwahrscheinlichkeitsdichte für jedes $t\geqslant 0$ aus ihrem Anfangswert zu berechnen gestattet. Für $4\alpha\beta-\gamma^2$ erhält man:

$$4\alpha\beta-\gamma^2=\frac{1}{2a^2P^2}\left[Pt\left(1-e^{-2Pt}\right)-2\left(1-e^{-Pt}\right)^2\right]. \qquad [14]$$

Sind im Augenblick $t=0$ alle Teilchen im Punkte $x=x_0$ und haben sie alle die Geschwindigkeit $v=v_0$, so ist zu setzen

$$g(u,y)=\delta(u-v_0)\,\delta(y-x_0), \qquad [15]$$

und [13] liefert die Wahrscheinlichkeitsdichte

$$f(v,x,t;v_0,x_0)=\frac{1}{2\pi\sqrt{4\alpha\beta-\gamma^2}}\exp\left[-\frac{\beta\xi^2+\alpha\eta^2-\gamma\xi\eta}{4\alpha\beta-\gamma^2}\right] \qquad [16]$$

mit

$$\left.\begin{aligned}\xi&=v-v_0e^{-Pt},\\ \eta&=x-x_0-\frac{v_0}{P}\left(1-e^{-Pt}\right).\end{aligned}\right\} \qquad [17]$$

§ 2. (3) Die Verteilungsfunktionen für die Geschwindigkeiten und die Verrückungen werden aus [7] durch Integration nach $x$, resp. $v$ erhalten:

$$f_1(v,t)=\int_{-\infty}^{+\infty}f(v,x,t)\,dx, \qquad f_2(x,t)=\int_{-\infty}^{+\infty}f(v,x,t)\,dv. \qquad [18]$$

Da $x$ und $v$ in [7] im Exponenten nur in den Verbindungen $\lambda v$ und $\mu x$ vorkommen, so erhält man, wegen der bekannten Darstellung der $\delta$-Funktion

$$\delta(\xi)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}e^{i\xi\eta}\,d\eta,$$

die Funktionen $f_1$ und $f_2$ wenn man in [7] $\mu$, resp. $\lambda$ gleich Null setzt und die Integration nach $\mu$, resp. $\lambda$, und den Faktor $1/2\pi i$ unterdrückt. Eine einfache Rechnung liefert die Resultate:

(a) $$f_1(v,t)=\sqrt{\frac{a}{\pi\Theta}}\int_{-\infty}^{+\infty}\int g(u,y)\,e^{-\frac{a\xi^2}{\Theta}}\,du\,dy=\sqrt{\frac{a}{\pi\Theta}}\int_{-\infty}^{+\infty}g(u)\,e^{-\frac{a\xi^2}{\Theta}}\,du \qquad [19]$$

mit

$$\Theta=1-e^{-2Pt}, \qquad g(u)=\int_{-\infty}^{+\infty}g(u,y)\,dy; \qquad [20]$$

(b) $$f_2(x,t)=P\sqrt{\frac{a}{\pi\vartheta}}\int_{-\infty}^{+\infty}g(u,y)\,e^{-\frac{aP^2\eta^2}{\vartheta}}\,du\,dy \qquad [21]$$

mit

$$\vartheta=4aP^2\beta=2Pt-3+4e^{-Pt}-e^{-2Pt}. \qquad [22]$$

Setzt man $g(u,y)=\delta(u-v_0)\,\delta(y-x_0)$, so hat man

$$f_1(v,t;v_0)=\sqrt{\frac{a}{\pi\Theta}}\,e^{-\frac{(v-v_0e^{-Pt})^2}{\Theta}} \qquad [23]$$

und

$$f_2(x,t;v_0,x_0)=P\sqrt{\frac{a}{\pi\vartheta}}\exp\left[-\frac{aP^2\left\{x-x_0-\frac{v_0}{P}\left(1-e^{-Pt}\right)\right\}^2}{\vartheta}\right]. \qquad [24]$$

Stekloff'sches physikalisch-mathematisches Institut
der Akademie der Wissenschaften.
Leningrad.

Eingegangen
d. 13. VI. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] ДАН, 1934, т. I, стр. 393. C. R. Acad. Sci. URRS, 1934, vol. I, p. 396. [2] L. c., 395, 398. — Phys Z. d. Sowjetunion, 5, 1934, p. 292. [3] L. S. Ornstein and W. R. van Wijk. Physica, 1, 1934, p. 235. Здесь совершенно другим методом получены [23] и [24]. Hier werden mittels einer ganz andern Methode [23] und [24] abgeleitet. Für [23] s. auch R. H. Fowler, Statistische Mechanik, p. 499, und die Arbeit des Verfassers, Phys. Z. d. Sowjetunion, l. c.

*ФИЗИКА*

Б. ДЕРЯГИН *

# НОВЫЙ ЗАКОН ТРЕНИЯ И СКОЛЬЖЕНИЯ **

## (ОПЫТНАЯ ПРОВЕРКА)

(*Представлено академиком П. П. Лазаревым 7 V 1934*)

Молекулярная теория трения и скольжения, развитая мной [1], привела взамен эмпирического закона трения Кулона (вернее Амонтона) к следующему соотношению:

$$F = \mu (N + Sp_0), \qquad [1]$$

где $F$ — рубежное значение тангенциальной силы, при котором начинается скольжение между двумя твердыми телами (или двумя частями монокристалла), разделенными плоскостью скольжения, $N$ — внешняя нагрузка, $S$ — „истинная“ площадь соприкосновения и $p_0$ — величина близкая к удельному прилипанию (Adhäsion) или, для случая внутреннего скольжения в монокристалле, — к удельному сцеплению (Kohäsion).

Формула [1] приложима только к тем случаям трения между твердыми телами, когда образуется определенная плоскость скольжения, но не тогда, когда имеет место повреждение поверхностей.

Не имея возможности изложить полный вывод уравнения [1], приведем вкратце физические представления, легшие в его основу.

Часто допускают, что трение является следствием весьма малых поверхностных неровностей и сила трения $F$ равна $F_1$ — максимальной тангенциальной компоненте реакции поверхностей, появляющейся при сдвиге. Если считать эти неровности абсолютно твердыми и лишенными трения, то нетрудно получить соотношение:

$$F_1 = F = \mu N_1, \qquad [2]$$

где $N_1$ нормальная реакция поверхностей. Отсюда при $N_1 = N$ получается закон Кулона. Однако такое объяснение трения противоречит наблюдениям [в частности В. Гарди [2]], согласно которым при оптической полировке (например стекол) трение не уменьшается.

Поэтому в цитированной работе [1] мной предположено, что неровности, служащие причиной трения, являются непосредственным проявлением атомистической структуры материи, определяясь „формой“ атомов и молекул.*** Таким образом сохраняется та же картина неровностей, что и раньше, но только в уменьшенном до атомных размеров масштабе.

* Экспериментальная часть совместно с В. Лазаревым и Е. Обуховым.

** Доложено на сессии Академии Наук СССР в заседании физико-математической группы 26 апреля 1934 г.

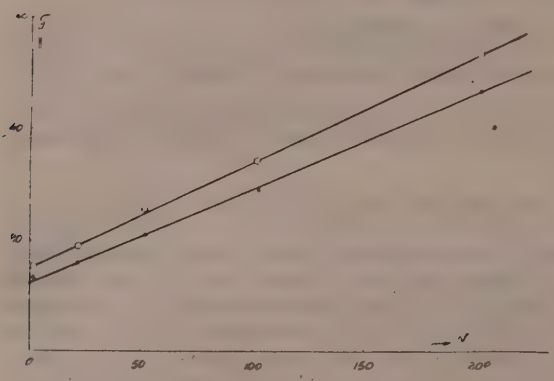
*** Эти представления аналогичны „модели напильника Я. Френкеля“ [3].

При этом взамен „абсолютной твердости“ неровностей вводится предположение, что силы отталкивания между атомами, разделенными плоскостью скольжения, изменяются с расстоянием крайне резко (даже по сравнению с силами $m$ притяжения между ними); отсюда по прежнему получается соотношение [2].

Учитывая силы притяжения между атомами, мы вместо $N_1 = N$ должны написать:

$$N_1 = N + N_0, \qquad [3]$$

где $N_1$ и $N_0$ нормальные компоненты соответственно силам отталкивания и притяжения, действующих между всеми атомами, разделенными плоскостью скольжения. Если допустить, что $N_0$ пропорционально $S$, то из [2] и [3] следует [1]. [Более строгое рассуждение (1) приводит к соотношению того же вида].




Экспериментальная проверка формулы [1] затруднена тем, что при трении в обычных условиях площадь истинного соприкосновения $S$ есть функция нагрузки $N$ и является величиной трудно измеримой и притом весьма малой, так что отношение $\frac{Sp_0}{N}$ мало. $S$ относительно велико в случаях, когда наблюдается трение мягкого (пластичного) тела по твердой поверхности. Измерения трения подобного рода, именно мыла по металлическим поверхностям, были произведены на трибометре нашей системы (4) М. Волоровичем и Д. Толстым. Измерения эти не имели своей целью проверки нашей теории и в них отсутствовала гарантия постоянства $S$.

Однако, полученные данные, любезно сообщенные нам авторами, все же оказались в близком согласии с [1].

В дальнейшем, в целях количественной проверки [1] мы применили следующий метод получения большой и притом постоянной площади $S$. Пластинка парафина клалась на нагретую стеклянную пластину. У поверхности стекла парафин плавился, получалась значительная площадь контакта $S$.

Измерения трения производились после остывания при нагрузках, которые не могли заметно изменить $S$. Чтобы при измерениях трения не происходило повреждения поверхности парафина и оставления частей его приставших к стеклу, ввиде матового слоя, а чтобы образовывалась определенная плоскость скольжения, мы перед тем как ставить парафин на стекло покрывали его поверхность тончайшим слоем олеиновой кислоты. То, что коэффициент трения при этом менялся, роли не играло, так как задача состояла не в его измерении, а только в проверке формулы [1]. Насколько хорошо она оправдалась видно из графика, где по оси абсцисс отложена нагрузка $N$, а по оси ординат — сила трения $F$.

Кружки соответствуют статическому трению, а точки — динамическому при весьма малой скорости 0.16 $\frac{мм}{сек}$. Обе прямые пересекают ось абсцисс примерно в одной и той же точке, но имеют разный наклон. Мы видим, следовательно, что закон [1] применим и к динамическому трению [что согласуется с теорией (1)] при том же значении константы $p_0$, но несколько ином значении $\mu$.

Произведенная нами проверка соотношения [1] одновременно служит опровержением тех теорий, которые (5) объясняют трение исключительно силами сцепления (притяжения) между молекулами соприкасающихся участков поверхностей и потому приводят к соотношению: $F = kS$, где $k$ константа.

В качестве дальнейшего важного вывода укажем на следующее. Опыт, подтвердив формулу [1] для случая скольжения между разнородными поверхностями, говорит также и в пользу ея приложимости к внутренним скольжениям в кристаллах, в согласии со взглядом Я. Френкеля (3), что нормальное давление повышает прочность на сдвиг, и опровергает противоположную точку зрения Г. Таммана (6).

Институт прикладной минералогии. Лаборатория физико-химических свойств дисперсных систем и поверхностных слоев физико-химического сектора. Москва.

Поступило 7 V 1934.

---

*PHYSIK*

## EIN NEUES GESETZ DER GLEITUNG UND REIBUNG

(EXPERIMENTELLE PRÜFUNG)

Von B. DERJAGIN (DERJAGUIN)

(*Vorgelegt von P. Lasareff, Mitglied der Akademie, d. 7. V. 1934*)

ZUSAMMENFASSUNG

Die von mir entwickelte Molekulartheorie der Reibung (1) (oder, allgemeiner, der Gleitung) führt zu folgender, eine Verallgemeinerung des empirischen Reibungsgesetzes von Coulomb (richtiger von Amonton) darstellenden Beziehung:

$$F = \mu (N + Sp_0). \qquad [1]$$

Darin bedeutet $F$ den Reibungswiderstand (statische Reibung), bezw. die kritische Schubkraft bei einer plastischen Verformung, $\mu$ — den Reibungskoeffizienten, $N$ — die Belastung, $S$ — die „wahre" Kontaktfläche und $p_0$ — eine Grösse von der Art einer spezifischen Adhäsion oder, für den Fall der inneren Gleitung in einem Einkristall, einer spezifischen Kohäsion. Experimentell kann man das verallgemeinerte Coulombsche Gesetz [1] leicht prüfen, wenn man vor den Messungen die Oberfläche eines der sich berührenden Körper einer plastischen Verformung unterzieht vermittels Druckes oder auch vorübergehender Schmelzung der Oberflächenschicht bei Berührung mit der anderen, festen Oberfläche; dabei erhält man eine hinreichend grosse wahre Kontaktfläche $S$, die sich im weiteren Verlauf nicht ändert. Bei beiden Erzeugungsmethoden einer konstanten Fläche $S$ ergibt sich gute Übereinstimmung der tribometrischen Messungen mit Formel [1]. Zur Schluss wird die Anwendung der Formel [1] auf die Gleitungserscheinungen in Einkristallen betrachtet.

Institut für angewandte Mineralogie. Moskau.

Eingegangen d. 7. V. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] B. Derjagin. Z. f. Phys.; Журн. физ. химии (печатается). [2] W. Hardy and F. Hardy. Phil. Mag., 6, 38, 1919. [3] J. Frenkel. Z. f. Phys., 37, 572, 1926. [4] Б. Дерягин и В. Лазарев. Журн. физ. химии, 5, вып. 4 (1934). [5] K. Terzaghi. Erdbaumechanik. S. 50, Wien, 1925. [6] G. Tammann. Neues Jahrb. d. Miner., Geol. u. Paläont., 57, Beil. Bd. A, 117, 1928.

*ФИЗИКА*

А. В. МИТКЕВИЧ

# К ВОПРОСУ О ВЛИЯНИИ ТОКОВ ФУКО НА МАГНИТНУЮ ВЯЗКОСТЬ

*(Представлено академиком В. Ф. Миткевичем 17 V 1934)*

1. Зависимость магнитной вязкости от размеров исследуемого образца до настоящего времени остается недостаточно выясненной. Юинг установил ([1,2]), что толщина исследуемой железной проволоки чрезвычайно сильно влияет на интенсивность проявлений магнитной вязкости. Отмечая то, что причина этого явления неизвестна, Юинг предполагает, однако, что весьма вероятно существование специфических поверхностных условий, которые могут влиять на магнитную вязкость. Результаты работ Хомма ([3]) находятся в полном согласии с данными, полученными Юингом. Как показал Бозорс ([4]), Лапп ([5]) ошибочно принял влияние токов Фуко на установление магнитной индукции за магнитную вязкость. Мною указана ([6]) подобная же ошибка в исследованиях Кюлевейна ([7]). Действительно, можно совершенно просто показать, что формула для расчета проявлений магнитной вязкости, полученная Кюлевейном экспериментальным путем, имеет одинаковое строение с формулой Рейлея для расчета влияния токов Фуко. Однако, какова бы ни была связь между токами Фуко и магнитной вязкостью, ясно, что эти два явления совершенно различны по своей природе и в высокой степени сомнительно, чтобы они характеризовались тождественными закономерностями. Следовательно, работа Кюлевейна должна рассматриваться как исследование токов Фуко. Введенский изучал влияние токов Фуко на спадение магнитной индукции и обнаружил, что в тонких железных проволоках явление магнитной вязкости преобладает над влиянием токов Фуко, в условиях промежутков времени порядка миллионных долей секунды, тогда как в сравнительно толстых проволоках, при промежутках времени этого же порядка, влияние токов Фуко уже не позволяет наблюдать магнитную вязкость. Введенский предполагает, что магнитная вязкость, в противоположность токам Фуко, не зависит от диаметра исследуемой проволоки. Вместе с тем, вполне возможно, что вышеупомянутые результаты работ Юинга и Хомма являются следствием некоторых различий в структуре железных проволок из одного и того же материала, но разных диаметров, после обычной тепловой обработки. Несмотря на то, что этот вопрос является, повидимому, довольно сложным, все же представляет большой интерес изучение влияния токов Фуко на магнитную вязкость, в условиях выделения этого влияния из ряда других вероятных влияний, которые могут изменяться в связи с изменением диаметра железной проволоки.

2. Настоящая работа, именно, и посвящена общему обследованию влияния токов Фуко на магнитную вязкость, для выяснения роли токов Фуко в отношении зависимости магнитной вязкости от размеров исследуемого образца. Для того, чтобы можно было изменить интенсивность токов Фуко, поддерживая остальные условия неизменными, являлось целесообразным применять во всех случаях один и тот же описанный

раньше ([6,9]) тор из изолированной шеллаком тонкой железной проволоки диаметром в 0.1 мм и добавить различные, навитые на этот тор, обмотки, которые могли замыкаться накоротко. Эти дополнительные обмотки были выполнены из медной изолированной проволоки диаметром в 0.5 мм. Таким образом, при замкнутой накоротко некоторой дополнительной обмотке, могли быть произведены наблюдения магнитной вязкости в условиях влияния интенсивных токов Фуко, и результаты этого обследования сравнены с теми, которые были получены без какой бы то ни было короткозамкнутой обмотки, т. е. в условиях исчезающе малого влияния токов Фуко ([6]). В виду того, что при наблюдении магнитной вязкости основным затруднением является необходимость поддерживать строгое постоянство магнитной силы, то наиболее безукоризненно магнитная вязкость может быть наблюдаема в случае $H=0$, после выключения намагничивающего тока, обусловливавшего некоторую магнитную силу $H_m$.

**3.** Схема соединений для цепей измерительной и намагничивающей обмоток была та же, что и описанная в предыдущей работе ([9]). Измерительная и намагничивающая обмотки были навиты на вышеупомянутый железный тор. Измерительная обмотка присоединялась к гальванометру (типа флюксметра) через определенные промежутки времени от момента размыкания намагничивающего тока. В приведенной дальше таблице даны максимальные отклонения этого гальванометра.

Намагничивающая обмотка с последовательно включенным рубильником $A$ была замкнута на реостат. К тем же зажимам реостата была присоединена батарея с последовательно включенным рубильником $D$. Намагничивающий ток мог быть сведен к нулю двумя методами: при помощи размыкания рубильника $A$ (т. е. непосредственным размыканием цепи намагничивающей обмотки) и при помощи размыкания рубильника $D$ (т. е. размыканием цепи батареи). При размыкании рубильника $A$ намагничивающий ток резко спадал до нуля, тогда как в случае размыкания рубильника $D$ намагничивающий ток спадал до нуля более плавно благодаря тому, что во время спадания намагничивающего тока до нуля цепь намагничивающей обмотки оставалась замкнутой на вышеупомянутый реостат.

**4.** Как я установила раньше ([6,9]), магнитная вязкость весьма сильно зависит от условий, в которых имело место предыдущее изменение магнитной силы. При этом, простое размыкание цепи намагничивающей обмотки (рубильник $A$) чрезвычайно неблагоприятно влияет на последующее проявление магнитной вязкости. Однако, более плавное, но тем не менее быстрое сведение намагничивающего тока к нулю, при помощи размыкания рубильника $D$, повышает последующий эффект магнитной вязкости. Я предположила ([6]), что в толстых проволоках, благодаря наличию токов Фуко, исчезает неблагоприятное влияние простого размыкания цепи намагничивающего тока (рубильник $A$) на проявляющуюся в дальнейшем магнитную вязкость, т. е. что магнитная вязкость должна находиться в некоторой косвенной зависимости от токов Фуко. Экспериментальные данные, полученные с помощью вышеупомянутых дополнительных обмоток, вполне подтверждают это предположение. Следует отметить, что неблагоприятное влияние резкого размыкания намагничивающего тока на последующие проявления магнитной вязкости значительно ярче выражено в образце со сравнительно меньшей коэрцитивной силой.

**5.** В таблице приведена в виде примера одна из серий наблюдений для случаев резкого ($A$) и более плавного ($D$) сведения намагничивающего тока к нулю, при наличии различных короткозамкнутых дополни-

тельных обмоток. Для упрощения сравнения результатов, дополнительные обмотки практически замыкались накоротко только на время сведения намагничивающего тока к нулю. Рубильник, замыкавший накоротко определенную дополнительную обмотку, включался за одну секунду до сведения намагничивающего тока к нулю и, затем, через одну секунду после размыкания рубильника *A*, выключался вышеупомянутый рубильник, коротко замыкавший дополнительную обмотку. В случае же предварительного размыкания рубильника *D*, рубильник в цепи дополнительной обмотки, а также и рубильник *A*, размыкались через одну секунду после размыкания рубильника *D*. Измерительная обмотка присоединялась к гальванометру во всех случаях через десять секунд, считая с того момента, в который размыкался последний рубильник, т. е. размыкалась последняя замкнутая обмотка. Поэтому, в случае размыкания намагничивающего тока рубильником *A* и когда при этом предварительное короткое замыкание дополнительных обмоток не было применено, ускоренное на одну секунду наступление момента присоединения гальванометра могло бы только увеличить наблюденное проявление магнитной вязкости.

| Число витков в короткозамкнутой обмотке | | 0 | 4 | 5 | 6 | 10 | 20 | 165 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Проявление магнитной вязкости (гауссы) после сведения магнитной силы до нуля от $H_m = 20$ эрстедов | *A* | 0.05 | 0.08 | От 0.30 до 1.25 | 1.29 | 1.31 | 1.34 | 1.39 |
| | *D* | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 |

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что при 5 короткозамкнутых витках (случай *A*) наблюденный эффект имел весьма неустойчивый характер и явно зависел от ничтожнейших, чисто случайных, различий в резкости размыкания рубильника *A*. Подобная неустойчивость была значительно слабее выражена при меньшем числе короткозамкнутых витков и практически не имела места начиная с 6 витков и выше.

Из этой таблицы видно, что проявления магнитной вязкости в некоторых случаях (*A*) должны зависеть от интенсивности токов Фуко, возникающих в связи с изменением магнитной силы.

**6.** Следует отметить, что, если при размыкании рубильника *A* дополнительная обмотка с наибольшим числом витков оставалась в дальнейшем все время замкнутой, величина проявлений магнитной вязкости оказывалась той же, как и при размыкании цепи дополнительной обмотки за 10 секунд до начала наблюдения магнитной вязкости. Для этого сравнения время отсчитывалось с момента размыкания рубильника *A*. Так как эффект магнитной вязкости количественно не изменялся из-за введения короткозамкнутой обмотки на 10 секунд. предшествовавших наблюдению магнитной вязкости, то можно предполагать, что магнитная вязкость практически не находится в непосредственной зависимости от большей или меньшей интенсивности токов Фуко, могущих возникать в процессе протекания явления магнитной вязкости, т. е., что она, сама по себе, не зависит от толщины исследуемой проволоки, поскольку речь идет о токах Фуко.

7. На основании этих экспериментальных данных можно притти к следующим заключениям:

а) Неблагоприятное влияние очень быстрого изменения магнитной силы на последующие проявления магнитной вязкости исчезает при наличии интенсивных токов Фуко в толще исследуемого материала во время изменения магнитной силы.

б) Следовательно, в случаях очень быстрого изменения магнитной силы, проявления магнитной вязкости должны в количественном отношении зависеть от диаметра исследуемой проволоки, так как в толстой проволоке в этих случаях могут возникать сравнительно интенсивные токи Фуко.

в) Однако, в условиях более или менее плавного изменения магнитной силы проявления магнитной вязкости, повидимому, практически не зависят от интенсивности каких бы то ни было токов Фуко в исследуемом образце.

Научно-исследовательский сектор
Ленинградского электромеханического института.
Лаборатория академика В. Ф. Миткевича.

Поступило
4 V 1934.

---

*PHYSICS*

## CONCERNING THE EFFECT OF EDDY CURRENTS ON MAGNETIC VISCOSITY

By A. MITKEVIČ (MITKEVITCH)

*(Communicated by V. Th. Mitkevitch, Member of the Academy, 17.V.1934)*

1. The dependence of magnetic viscosity on the size of the specimen that is tested is at present obscure. Ewing has stated ([1,2]) that the thickness of iron wire has a great influence on the extent of time lag in magnetization that is due to magnetic viscosity. Pointing out that the cause of this effect is unknown, Ewing has advanced some general suppositions as to the probability of the existence of specific surface conditions that might affect magnetic viscosity. The results of Homma's investigations are in good agreement with Ewing's experimental data ([3]). As Bozorth has shown ([4]) that Lapp ([5]) mistook the time lag in magnetization due to eddy currents for magnetic viscosity, so I have done ([6]) with regard to Kühlewein's investigations ([7]). In fact, it can be shown in an elementary way that the experimental formula for the calculation of the manifestations of magnetic viscosity obtained by Kühlewein is similar in structure to Rayleigh's formula for the time lag in magnetization due to eddy currents. Whatever the connection between eddy currents and magnetic viscosity may be, it is clear to be understood that these two phenomena, by their very nature, are quite different, and it is very doubtful that they can be expressed in terms of identical laws. Therefore Kühlewein's investigation must be considered an investigation of eddy currents. Wwedensky ([8]) has studied the time lag in magnetization due to eddy currents and has found that in thin iron wires the phenomenon of magnetic viscosity prevails over the influence of eddy currents, time intervals being of the order of several millionths of a second. While in thick wires, under the conditions of time intervals of this order, the influence of eddy currents does not permit the observation of magnetic viscosity.

Wwedensky has suggested that magnetic viscosity, unlike eddy currents, is independent of the diameter of the tested wire. At the same time, it is possible that the above mentioned experimental data obtained by Ewing and Homma are due to a certain difference in the structure of the wires of the same iron, but of different diameter, after an ordinary heat treatment. Whereas this question is perhaps rather complicated, it may nevertheless well be of interest to study the effect of eddy currents on magnetic viscosity separately from any other possible influences that can vary according to the change of the diameter of the wire.

2. The present investigation of the effect of eddy currents on magnetic viscosity was undertaken for the purpose of studying the role of eddy currents in the dependence of magnetic viscosity on the size of the tested specimen. In order to vary the induced eddy currents, other conditions being maintained constant, it was convenient to use in all cases only one of the previously described ([6,9]) rings of thin shellac coated iron wire, of 0.1 mm in diameter, and to add different coils wound on this iron ring and provided with short-circuiting switches. These special coils were carried out in insulated copper wire, 0.5 mm in diameter. Having a certain additional coil short-circuited, the observation of magnetic viscosity can be made under the conditions equivalent to the influence of eddy currents, and these results compared with those obtained without any short-circuited coil, i. e. under the conditions of a quite insignificant value of the influence of eddy currents. As the difficulty arising in attempting to carry out the investigation of magnetic viscosity is to maintain a high constancy of magnetic force, the most reliable is to observe magnetic viscosity when $H=0$, after the breaking of the magnetizing current which excited some magnetic force $H_m$.

3. The scheme of connections for the circuits of the search coil and the magnetizing coil was the same as that described in my previous article ([9]). The search coil and the magnetizing coil were wound on the above mentioned iron ring. The search coil could be connected to the galvanometer (fluxmeter type) after certain intervals of time from the instant of the breaking of the magnetizing current. In the table are given maximum deflexions of this galvanometer.

The magnetizing coil was connected to some resistance through switch *A*. To the same points of this resistance the battery was connected through switch *D*. The magnetizing current could be reduced to zero by two methods: by the opening of switch *A*. (i. e. the direct breaking of the circuit of the magnetizing coil), or by the opening of switch *D* (i e. the breaking of the battery circuit). On the opening of switch *A*, the magnetizing current decreased rather suddenly. While in case of the opening of switch *D*, the magnetizing current decreased much more gradually, because, during the reducing of the magnetizing current to zero, the circuit of the magnetizing coil remained closed through the above mentioned resistance.

4. As I stated before ([6,9]), magnetic viscosity depends to a great extent on the conditions of the previous change of magnetic force. That is to say, an abrupt breaking of the circuit of the magnetizing coil, by the opening of switch *A*, has unfavourable influence on the subsequent manifestation of magnetic viscosity. However, somewhat gradual, but nevertheless rapid reducing of the magnetizing current to zero, by the opening of switch *D*, increases the subsequent phenomenon of magnetic viscosity. In view of this, I suggested ([6,9]) that in thick wires, because of the fields arising from the eddy currents, this unfavourable influence of the breaking of the cir-

cuit of the magnetizing coil on subsequent manifestations of magnetic viscosity must be nullified, i. e. that eddy currents must have some indirect effect on magnetic viscosity.

The experimental data obtained by means of the above mentioned additional coils confirm this suggestion. It is to be noted that the unfavourable influence of an abrupt breaking of the magnetizing current on the subsequent manifestations of magnetic viscosity is substantially more marked in the specimen that has a comparatively smaller coercive force.

**5.** In the following table is given one of the series of results obtained for the cases of sudden (*A*) and somewhat gradual (*D*) reducing of the magnetizing current to zero, with different short-circuited aditional coils. In order to facilitate comparison, a certain additional coil was short-circuited practically during the reducing of the magnetizing current to zero only. The short-circuiting switch was closed one second before the reducing of the magnetizing current to zero. After one second from the instant of the opening of switch *A*, the short-circuiting switch was opened. In case of the previous opening of switch *D*, the short-circuiting switch was opened together with switch *A* after one second from the instant of the opening of switch *D*. In all cases, search coil was connected to the galvanometer after ten seconds from the instant of the opening of the last closed switch, i. e. the breaking of the last closed coil. Therefore, in case of the breakg of magnetizing current by means of the opening of switch *A*, and when, together with this, the preliminary short-circuiting of a certain additional coil did not take place, the acceleration by one second of the connection of search coil to the galvanometer, could only increase the observed manifestations of magnetic viscosity.

| The number of turns in the short-circuited coil | | 0 | 4 | 5 | 6 | 10 | 20 | 165 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| The manifestations of magnetic viscosity (gausses) after the reducing of the magnetic force to zero from $H_m = 20$ oersteds | *A* | 0.05 | 0.08 | From 0.80 to 1.25 | 1.29 | 1.31 | 1.34 | 1.39 |
| | *D* | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 | 1.40 |

It is worthy of notice that with 5 short-circuited turns (the case *A*) the observed phenomenon was of a very unstable character and depended evidently on the slightest, quite accidental, differences in the abruptness of the opening of switch *A*. With smaller number of the short-circuited turns, rather less unstability was observed, and from 6 turns and upwards this instability practically did not take place. It will be seen from this table that in some cases (*A*) the manifestations of magnetic viscosity must depend on the intensity of eddy currents arising because of the change of magnetic force.

**6.** It is to be noted that if in case of the opening of switch *A* the short-circuiting switch remained closed up to the observation of magnetic viscosity, the magnitude of the manifestations of magnetic viscosity was the same as when the opening of the short-circuiting switch took place ten seconds before the observation of magnetic viscosity. For this comparison, time intervals were reckoned from the instant of the opening of switch *A*. As the phenomenon of magnetic viscosity was not markedly

affected by the additional coil short-circuited for ten seconds before the observation of magnetic viscosity, it appears that magnetic viscosity practically does not depend directly on the intensity of eddy currents that can arise during the process of the change of magnetic induction that is due to magnetic viscosity, i. e. that the phenomenon of magnetic viscosity in this case is independent of the size of the tested wire as far as eddy currents are concerned.

**7.** From these experimental data, the following conclusions can be arrived at:

a) The unfavourable influence of a sudden change of magnetic force on the subsequent manifestations of magnetic viscocity is nullified by the intense eddy currents arising during the change of magnetic force.

b) Hence, in case of a sudden change of magnetic force, the manifestations of magnetic viscosity must depend quantitatively on the diameter of the tested wire.

c) However, under the conditions of a somewhat gradual change of magnetic force, the manifestations of magnetic viscosity are, to all appearance, practically not markedly affected by the intensity of any eddy currents in the specimen that is tested.

Research Department of the Leningrad
Electromechanical Institute.
Laboratory of V. Th. Mitkevitch,
Member of the Academy.

Received
4.V.1934.

---

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Ewing. Proc. Roy. Soc., 1889, p. 269. [2] Ewing. Magnetic Induction in Iron and other Metals. p. 124. [3] Homma. Magnetic Properties of Matter. p. 37. [4] Bozorth. Physical Review, 1928, p. 124. [5] Lapp. Revue de Métallurgie, 1927, p. 496. [6] А. В. Миткевич. Сборник Ленингр. электромеханического института (ЛЭМИ), 1934, № 2 (IV), стр. 14. A. Mitkevič (Mitkevitch). Trans. of the Leningrad Electromechanical Institute (LEMI), 1934, No 2 (IV), p. 14. [7] Kühlewein. Phys. Z., 1931, S. 472. [8] Wwedensky. Ann. der Physik, 1921, 66, S. 110. [9] А. В. Миткевич. ДАН, 1934, т. I, № 9, стр. 531. A. Mitkevič (Mitkevitch). C. R. Acad. Sci. URSS, 1934, v. I, № 9, p. 534.

---

*ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА*

**А. СОКОЛИК и К. ЩЕЛКИН**

## ИЗМЕНЕНИЕ СКОРОСТИ ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЫ С ДАВЛЕНИЕМ

*(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 13 IV 1934)*

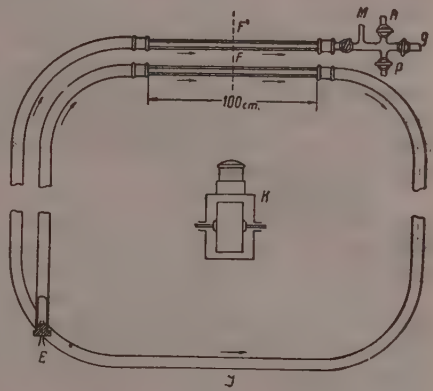
Согласно термодинамической теории детонационной волны, ее скорость, также как скорость звука, должна быть независимой от начального давления. Между тем непосредственные измерения этой скорости для ряда газовых смесей дают неизменное понижение скорости с понижением начального давления, как это было показано еще Диксоном (1).

Наши опыты (2) дали наоборот относительное постоянство скорости детонации в смеси $CH_4 + 2O_2$ при давлениях до 500 мм, но это было,

вероятно, связано с тем, что наши измерения относились к начальному периоду еще невполне установившейся детонационной волны.

Единственное вероятное объяснение „противоречия" экспериментальных данных с теорией может быть найдено в диссоциации продуктов сгорания, понижающей максимальную температуру во фронте волны. Жуге [3] отверг возможность такого объяснения, исходя из того, что „возрастание скорости с начальным давлением наблюдалось Диксоном как для смесей, горящих с уменьшением объема ($2H_2 + O_2$), так и для смесей, горящих без изменения объема ($CH_4 + 2O_2$).

Во втором случае степень диссоциации, а вместе с ней и скорость детонации, должна была бы оставаться неизменной при изменении начального давления. Но такое противопоставление реакций горения $CH_4$ и $H_2$ явно ошибочно. Действительно, при горении метана обратимая реакция и равновесие имеют место не между исходными и окончательными продуктами реакции ($CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$), а между $CO_2$ и $H_2O$, с одной стороны, и продуктами их диссоциации, с другой. В этом же случае степень диссоциации в случае горение метана должна изменяться с давлением так же, как и при горении водорода.




В настоящей работе поставлены две задачи:

1. Возможно точней промерить скорость детонационной волны для некоторых типичных случаев и в возможно более широких пределах давлений.

2. Проверить возможность объяснения наблюдаемых изменений скорости детонации с давлением диссоциацией во фронте волны.

Однозначный ответ на второй вопрос может дать сравнение эффекта начального давления для таких смесей, в которых диссоциация идет в одном случае с увеличением объема (как в $2H_2 + O_2$ и $CH_4 + 2O_2$), а в другом без изменения объема. В качестве представителя второго типа выбрана реакция $H_2 + Cl_2 = 2HCl$. Очевидно, что во втором случае мы должны ожидать строгого постоянства скорости детонационной волны (как и степени диссоциации).

Наши измерения скорости детонации производились фотографическим методом Маляр и Ле-Шателье по схеме, показанной на фигуре. Газовая смесь воспламеняется в железной трубе, а распространение пламени фотографируется в двух стеклянных отрезках. Расстояние между двумя соответствующими точками этих труб ($FJF'$) измеряется непосредственно (оно равно 16 м), а время прохождения пламени этого пути определяется по фотографии. Наши опыты дали следующие результаты.

Для смеси $2H_2 + O_2$ скорость детонации изменяется от 2630 до 2830 м/сек. при изменении давления от 200 до 760 мм. Для смеси $CH_4 + 2O_2$ — от 2040 до 2350 м/сек. при давлениях от 80 до 760. Для смеси же $H_2 + Cl_2$ при изменении начального давления от 200 до 760 мм, скорость изменяется только от 1730 до 1740 м/сек., т. е. остается практически постоянной. Таким образом, опыт полностью подтвердил правильность объяснения

изменения скорости детонации диссоциацией во фронте волны. Это заключение подтверждается и с другой стороны. Вычисляя скорости детонации по методу Жуге, но с учетом диссоциации, мы получили такой же ход скорости с давлением, как и для экспериментальных значений, хотя абсолютные значения вычисленных и наблюденных скоростей, как обычно, отличаются друг от друга.

Институт химической физики.
Ленинград.

Поступило
18 IV 1934.

---

*CHEMICAL PHYSICS*

By A. SOKOLIK and K. ŠČOLKIN (SHTSHOLKIN)

## CHANGE OF VELOCITY OF AN EXPLOSION WAVE WITH PRESSURE

*(Communicated by N. Semenov, Member of the Academy, 13. IV. 1934)*

According to the thermodynamic theory of the explosion wave, its velocity, like that of a sound wave, should be independent of the initial pressure. However, as has been shown by Dixon (1), measurements ot this velocity for a series of gases give an invariable lowering with the lowering of initial pressure.

Our previous work (2) on the contrary gave a relative constancy for the velocity of explosion in mixtures of $CH_4 + 2O_2$ at pressures up to 500 mm, but this was probably due to the fact that our measurements related to the initial period of the not yet fully established explosion wave.

The only probable explanation of the 'contradiction' between the experimental results and the theory can be found in a dissociation of the products of combustion, decreasing the maximum temperature in the wave front. Jouguet (3) rejects the possibility of such an explanation on the grounds that the increase of velocity with increase of pressure has been observed by Dixon for mixtures burning with a decrease of volume ($2H_2 + O_2$) as well as for mixtures burning without change of volume ($CH_4 + 2O_2$).

In the second case the degree of dissociation together with the velocity of the explosion must remain invariable on changing the initial pressure. But such a comparison of the reactions of combustion of $CH_4$ and $H_2$ is evidently due to a misunderstanding. Actually in the combustion of methane we must consider the reversible reaction and the equilibrium not for the initial and final products of the reaction $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$, but rather for $CO_2$ and $H_2O$, on the one hand, and their products of dissociation, on the other. In this case the degree of dissociation in the case of burning methane must change with pressure as in the case of burning hydrogen.

In the present work we were confronted with two problems:

1. The possibility of an accurate measurement of the explosion wave for a number of typical cases and within as wide as possible pressure limits.

2. The testing of the hypothesis to the effect that the velocity changes are due to dissociation in the wave front.

A simple single answer to the second question can be given by comparing the effect of initial pressures for such mixtures in which the dissociation gives in one case an increase in volume (as for $2H_2 + O_2$ and $CH_4 + 2O_2$) and in the other case no change of volume. In a qualitative

way the second type is given by the reaction $H_2 + Cl_2 = 2HCl$. It is obvious that in the second case we must expect a strict constancy of the velocity of the explosion wave (as also of the degree of dissociation).

Our measurements of the velocity of explosion were made by the photographic method of Mallard and Le Chatellier, according to the diagram (p. 103). The gas mixture burns in an iron tube, and the propagation of the flame is photographed in two glass segments. The distance between two suitable points of the pipe (*FJF'*) is measured (it is 16 m) and the time of the passage of the flame on its way is determined photographically. Our experiments gave the following results.

For the mixture $2H_2 + O_2$ the velocity of exploosion changes from 2630 to 2830 m/sec. on change of the pressure from 200 to 760 mm; for the mixture $CH_4 + 2O_2$ — from 2040 to 2350 m/sec. at pressures from 80 to 760 mm, and for the mixture $H_2 + Cl_2$, on changing the initial pressure from 200 to 760 mm, the velocity changes only from 1730 to 1740 m/sec., i. e. remains practically constant. Thus, the experiments fully confirm the validity of the explanation of the change of explosion velocity due to dissociation in the wave fronts. The conclusion is borne out also in other ways. On calculating the velocity of explosion by Jouguet's method but with allowances for dissociation, we obtain the same change of velocity with pressure as for the experimental values, although the absolute values of the calculated and observed velocities differ, as usual, from one another.

Institute of Chemical Physics.
Leningrad.

Received
13. IV. 1934

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Dixon. Phil. Trans. A., **184**, 97 (1893). [2] Sokolik and Shtsholkin. Sow. Phys., **4**, 795 (1933). [3] Jouguet. Mécanique des explosifs. Paris, 1914.

---

*ГЕОФИЗИКА*

**В. В. ШАРОНОВ и Е. Л. КРИНОВ**

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНОГО СОСТАВА ДНЕВНОЙ ОСВЕЩЕННОСТИ

(*Представлено академиком С. И. Вавиловым 4 V 1934*)

Спектральный состав суммарного дневного света, т. е. освещения получаемого от Солнца и от неба вместе, экспериментальным путем, повидимому, еще не изучался. Имеются только колориметрические оценки цвета и расчеты спектрального состава, выполненные для некоторых схематических случаев. Эти расчеты показали, что при безоблачном небе спектральный состав освещенности горизонтальной плоскости очень мало меняется с высотой солнца и, следовательно, остается в течение дня почти постоянным. Г. А. Тихов проверил этот результат экспериментально, сравнивая яркость участков спектра при разных высотах Солнца фотографическим путем и нашел его верным, по крайней мере для высот Солнца, больших 15°.

Задача, поставленная авторами настоящей заметки, состояла в получении кривой относительного спектрального распределения освещен-

ности горизонтальной плоскости. Для этого спектр дневного света сравнивался фотографическим путем со спектром стандартного источника света.

Работа выполнена посредством небольшого призменного спектрографа, принадлежащего Научному институту им. Лесгафта. В этом аппарате имеется специальное фотометрическое устройство, позволяющее путем диафрагмирования объектива коллиматора получать ряд снимков спектров, последовательно ослабленных в известном отношении.

| λ mμ | Относительная освещенность Relative illumination | | λ mμ | Относительная освещенность Relative illumination | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Полный дневной свет Full daylight | Свет неба Sky light | | Полный дневной свет Full daylight | Свет неба Sky light |
| 420 | 0.684 | — | 540 | 1.083 | 1.36 |
| 430 | 0.587 | 1.40 | 550 | 1.132 | 1.54 |
| 440 | 0.664 | 1.81 | 560 | 1.125 | 1.36 |
| 450 | 0.908 | 2.48 | 570 | 0.962 | 1.20 |
| 460 | 0.967 | 2.53 | 580 | 1.145 | 1.21 |
| 470 | 0.986 | 2.19 | 590 | 1.000 | 1.00 |
| 480 | 0.930 | 2.13 | 600 | 1.064 | 1.24 |
| 490 | 0.925 | 1.99 | 610 | 1.140 | 1.36 |
| 500 | 0.939 | 1.76 | 620 | 1.004 | 1.34 |
| 510 | 1.077 | 1.92 | 630 | 0.979 | 1.23 |
| 520 | 1.071 | 1.71 | 640 | 1.167 | — |
| 530 | 1.104 | 1.60 | — | — | — |

Фотографирование спектров дневного света производилось в Лисине, Ленинградской области, на совершенно открытом месте. Для этого применялась белая матовая пластинка, сделанная из смеси гипса и магнезии, установленная горизонтально. Спектрограф устанавливался в вертикале, перпендикулярном вертикалу солнца и направлялся на пластинку сверху под углом 45°. При таком расположении аппаратура заслоняет некоторый участок неба, что является недостатком метода. На каждом снимке получалось 6—7 последовательно ослабленных изображений спектра дневного света, составлявших фотометрическую шкалу; на некоторых пластинках получались также снимки света неба при заэкранированном Солнце. Далее, на тех же снимках получалось изображение от света стандартной лампы, отраженного той же самой гипсовой пластинкой.

Все снимки получены на пластинках Ilford Panchromatic Soft Gradation.

Полученные спектрограммы были затем промерены на микрофотометре Молля, в результате чего можно было найти отношение интенсивности дневного света к излучению лампы для каждой точки спектра.

Цветовая температура лампы была определена путем сравнения с эталоном и оказалась равной $2375 \pm 5°$. Для этой температуры было рассчитано спектральное распределение со значением планковской по-

стоянной $C_2 = 1.4320$, а, зная распределение энергии в спектре сравнения, можно было найти и распределение энергии в спектре дневного света.

Поскольку предыдущими исследованиями было установлено отсутствие изменений спектрального состава с высотой Солнца, все полученные кривые были соединены в одну среднюю. Окончательные результаты для суммарного света и для одного рассеянного приводятся в таблице. Они соответствуют средней высоте Солнца около 20°. Эти данные показывают, что суммарный дневной свет не дает какого-либо резко выраженного хода по спектру и в первом приближении может считаться близким к равно-энергетическому. Напротив, рассеянный свет неба дает резкий максимум около $\lambda = 460$ mμ. Волны и извилины на обеих кривых совпадают по положению: повидимому они реальны и вероятно происходят от полос поглощения озона и других газов.

Описанные измерения крайне желательно распространить также на облачные дни.

Научно-исследовательский институт аэрофотосъемки. Ленинград.

Поступило 4 V 1934.

---

*GEOPHYSICS*

## AN EXPERIMENTAL STUDY OF THE SPECTRAL ENERGY DISTRIBUTION OF DAYLIGHT ILLUMINATION

By V. SĂRONOV and E. KRINOV

(*Communicated by S. Wawilow, Member of the Academy, 4. V. 1934*)

The spectral energy distribution of the full daylight illumination, i. e. of the light obtained both from the sun and the sky, has not, it seems, been studied experimentally as yet. There are only colorimetric examinations of the color temperature and calculations of the spectral energy distribution effected for certain schematic cases. These calculations have shown that with a cloudless sky the spectral energy distribution of illumination of a horizontal plane varies but little with the height of the sun and, consequently, will remain nearly constant throughout the day. G. Tichov has checked up this result experimentally by comparing the brightness of portions of the spectrum at different heights of the sun by means of photography and has found it correct, at least for heights of the sun exceeding 15°.

The task set by the writers of the present note consisted in obtaining the relative spectral energy curve for the illumination of a horizontal plane. For this purpose the daylight spectrum was compared photographically with the spectrum of a standart incandescent lamp. The work was done with the aid of a small prism spectrograph of the Leshaft Institute. This apparatus has a special photometric device allowing to obtain a series of spectrograms consecutively weakened in a geometric progression. The device consists of diaphragms set before the collimator lens.

The phorographs of the daylight spectra were obtained at Lisino, Leningrad region, in a quite open field. A matted test-plate was used, made of a compound of gypsum and magnesia and set horizontally. The spectrograph was mounted in the vertical, perpendicular to the vertical of the sun, and the setting of the plate was done from above at an angle

of 45°. In this position the apparatus is shading a certain region of the sky, and this is a drawback of the method. From six to seven images of the daylight spectrum were obtained on each plate forming the photometric scale. On some plates we got also spectrograms of the sky light with screened sun. Further, on the same plates was secured the spectrogram of the light of a standard lamp reflected by the same test-plate.

All photographs were made on Ilford Panchromatic Soft Gradation Plates; the spectrograms were measured with a Moll microphotometer. This permitted us to find the relation of the daylight intensity to the radiation of the lamp for each point of the spectrum.

The colour temperature of the lamp was determined by comparing with the primary standard and proved to be $2375 \pm 5°$. For this temperature the spectral energy distribution was calculated by the Planck formula with the value of the constant $C_2 = 1.4320$, and the energy distribution of the spectrum of daylight was found accordingly.

As the foregoing investigations have established the absence of variations of the spectral distribution with the height of the sun, all curves obtained were plotted into a mean curve. The final result. for the full daylight and for the diffuse light alone are given in the table (see p. 106). They correspond to the mean height of the sun equal to about 20°. These data show that the spectral energy distribution of the full daylight is nearly constant and in a first approximation may be considered close to being equienergetic. The diffuse sky light, however, gives a sharp maximum about $\lambda = 460$ mμ. The waves and bends in both curves coincide in their position: they seem to be real and are probably due to absorbtion bands of ozone and other gases.

Research Institute of Aerial Photography.
Leningrad.

Received
4. V. 1934.

---

*ХИМИЯ*

**Н. Н. ВОРОЖЦОВ младший и В. А. КОБЕЛЕВ**

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОБМЕНА ХЛОРА НА АМИНО-ГРУППУ

(*Представлено академиком А. Е. Фаворским 7 V 1934*)

В последнее время в ароматическом ряду приобретает большое значение синтез ароматических аминов из соответственных хлорпроизводных действием на них водных растворов аммиака при достаточно высокой температуре (100—250°), часто с применением катализаторов, обычно соединений меди. Главная реакция идет по уравнению:

$$RCl + 2NH_3 = R = NH_2 + NH_4Cl.$$

В качестве побочных продуктов образуются относительно небольшие количества соответствующих фенолов, R-OH, и вторичных аминов $R_2NH$.

В связи с разработкой способа получения анилина из хлорбензола нами ранее ([1]), для объяснения отмеченных во время работы закономерностей, было сделано предположение, что в качестве промежуточного продукта при реакции образуется продукт присоединения комплексного медно-аммиачного иона к молекуле хлорбензола по схеме

$$C_6H_5Cl + Cu(NH_3)_2^{+} \longrightarrow C_6H_5Cl.Cu(NH_3)_2^{+} \qquad [I]$$

В полученном продукте присоединения хлор уже весьма подвижен и реагирует далее с большой скоростью с $NH_3$, $OH^-$ и $C_6H_5NH_2$, образуя соответственно анилин, фенол и дифениламин по схеме:

$$C_6H_5Cl \cdot Cu(NH_3)_2^+ + NH_3 = C_6H_5NH_2 + HCl + Cu(NH_3)_2^+ \quad [IIa]$$

$$C_6H_5Cl \cdot Cu(NH_3)_2^+ + OH^- = C_6H_5OH + Cl^- + Cu(NH_3)_2^+ \quad [IIб]$$

$$C_6H_5Cl \cdot Cu(NH_3)_2^+ + C_6H_5NH_2 = (C_6H_5)_2NH + HCl + Cu(NH_3)_2^+ \quad [IIв]$$

При этом мы считали, что более медленной фазой реакции, определяющей скорость всего процесса, является взаимодействие хлорбензола с комплексным ионом [I]. Поэтому скорость исчезновения хлорбензола должна быть прямо пропорциональна концентрации хлорбензола и комплексного иона и не должна зависеть от концентрации аммиака.

Иначе скорость реакции

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)\ b, \quad [III]$$

где $a$ — первоначальная концентрация хлорбензола, а $b$ — концентрация катализатора, остающаяся постоянной в течение опыта.

Скорость образования анилина из соединения $C_6H_5Cl \cdot Cu(NH_3)_2^+$ будет равна

$$\frac{d[C_6H_5NH_2]}{dt} = K_1 C_0 [NH_3],$$

где $K_1$ — константа скорости этой реакции, $C_0$ — концентрация комплекса $C_6H_5Cl \cdot Cu(NH_3)_2^+$. Для скорости образования фенола аналогично получим:

$\frac{d[C_6H_5OH]}{dt} = K_2 C_0 [OH^-]$, где $K_2$ — константа скорости этой реакции.

Из этих равенств по интегрировании и делении получаем

$$\frac{[C_6H_5NH_2]}{[C_6H_5OH]} = \frac{K_1}{K_2} \times \frac{[NH_3]}{[OH^-]}, \text{ т. е.}$$

концентрации (а следовательно и количества) образующихся анилина и фенола относятся как отношение констант скоростей $K_1$ и $K_2$, помноженное на отношение концентраций аммиака и гидроксильного иона. Так как для данной температуры $K_1$ и $K_2$ суть величины постоянные, то соотношение анилина и фенола зависит при постоянной температуре исключительно от соотношения концентраций $NH_3$ и $OH^-$.

В то же время на скорости исчезновения хлорбензола концентрации $NH_3$ и $OH^-$ сказываться не должны, так как реакции [IIа], [IIб], [IIв] протекают во много раз скорее реакции [I], единственно определяющей скорость всего процесса ($K_1$ и $K_2$ во много раз больше $K$). Аналогично концентрация анилина определяет количество образующегося по уравнению [IIв] дифениламина.

Такой механизм реакции хорошо объяснял закономерности, отмеченные нами не только для взаимодействия хлорбензола с аммиаком, но и при действии аммиака в аналогичных условиях на иные галоидосоединения ароматического ряда. Поэтому мы считаем, что предложенный нами механизм приложим вообще к реакциям обмена ароматически связанного хлора на амино-группу в присутствии соединений меди.

С тем чтобы далее подтвердить справедливость предложенного нами механизма реакции, нами было проведено изучение кинетики взаимодействия хлорбензола с аммиаком. С этой целью нами был сконструирован вращающийся автоклав емкостью 0.15 л, обогреваемый масляной баней особой конструкции, позволяющей в течение 3—4 минут поднять темпе-

ратуру внутри автоклава до температуры реакции и столь же быстро снизить ее ([2]).

При всех опытах в качестве катализатора применялась полухлористая медь. Все опыты проводились с большим избытком аммиака (примерно 30 молей на моль хлорбензола) с тем, чтобы концентрация его во время опыта оставалась практически постоянной. Все опыты проводились при 200°.

Количество хлорбензола, вступившего в реакцию, определялось по количеству образовавшихся при реакции $Cl^-$.

Константа скорости реакции вычислялась по % хлорбензола $x$, вступившего в реакцию за время $t$ минут, по видоизмененному уравнению 1-го порядка, полученному интегрированием уравнения [III]:

$$K = \frac{1}{tb} \ln \frac{100}{100 - x} \qquad [IV]$$

где $b$ — концентрация катализатора в г/мол. CuCl в л.

Работа была начата с изучения зависимости скорости реакции от концентрации катализатора. Первоначальная концентрация хлорбензола в этих опытах была равна 0.56 мол./л, концентрация аммиака — 30%.

Получены следующие результаты

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $b$ . . . . . | 0.00564 | 0.01669 | 0.02252 | 0.0284 |
| $K \times 10^2$ . . . | 7.5 | 7.6 | 7.6 | 7.7 |

Из них явствует, что при изменении концентрации катализатора в 5 раз константа скорости остается в пределах ошибок опыта постоянной, т. е. скорость реакции действительно прямо пропорциональна концентрации катализатора.

Определение зависимости скорости реакции при 200° от концентрации хлорбензола показало, что при концентрации 0.58 мол./л и ниже скорость реакции прямо пропорциональна концентрации хлорбензола. Иначе говоря, процент хлорбензола, вступившего в определенных условиях в реакцию, не зависит от первоначальной его концентрации. При повышении концентрации хлорбензола выше 0.58 такой пропорциональности не наблюдается. Это объясняется тем, что при этом хлорбензол не полностью растворяется в растворе аммиака.

Любопытная картина получилась при изучении зависимости константы скорости реакции от концентрации аммиака:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Концентрация $NH_3$ в % . . | 31.87 | 29.17 | 27.0 | 25.0 | 25.0 | 23.0 | 23.0 | 20.0 | 15 |
| $K \times 10^2$ . . . . . | 7.2 | 7.8 | 8.0 | 8.1 | 8.2 | 8.3 | 8.1 | 8.2 | 6.7 |

Полученные результаты показывают, что скорость реакции хлорбензола с водным аммиаком практически не зависит от концентрации аммиака в пределах от 20 до 27%. Как при повышении концентрации аммиака выше 27%, так и при понижении ниже 20%, наблюдается снижение скорости взаимодействия, видимо, обусловленное вторичными причинами, например, изменением вязкости раствора, активности ионов $Cu(NH_3)_2^+$, степени диссоциации их на $Cu^+$ и $NH_3$ и т. п. В основном же полученные результаты явственно указывают, что аммиак не участвует в стадии реакции, определяющей скорость процесса. Высказанное Гроггинсом ([3]) положение, что скорость реакции галоидосоединения с аммиаком возрастает с концентрацией аммиака, для каталитического процесса оказалось совершенно неверным: скорость реакции при повышении кон-

центрации аммиака выше определенного процента не только не повышается, но даже падает.

При проведении опытов различной продолжительности константы скорости реакции, вычисленные по приведенному выше уравнению, не получаются постоянными. Наблюдается вполне отчетливое уменьшение величины константы с увеличением продолжительности процесса. Это можно объяснить тем, что образующийся в течение опыта хлористый аммоний снижает скорость реакции и при том тем сильнее, чем больше его образовалось. Мы попытались учесть это влияние $NH_4Cl$, исходя из допущения, что хлористый аммоний снижает концентрацию катализатора — $Cu(NH_3)_2^+$ и при том, что это снижение прямо пропорционально количеству хлористого аммония, т. е. скорость реакции

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)(b - nx), \qquad [V]$$

где $n$ — фактор пропорциональности, указывающий на какое количество молей уменьшается концентрация катализатора при образовании 1 моля хлористого аммония. Интегрированием этого уравнения получаем для константы скорости уравнение:

$$K = \frac{1}{t(b - na)} \ln \frac{a(b - nx)}{(a - x)b}. \qquad [VI]$$

Решая графически 2 таких уравнения для опытов различной продолжительности относительно $K$ и $n$, мы нашли, что $n \cong 0.02$. Ниже приведены цифры $K$ скоростей реакции, вычисленных для опытов различной продолжительности по формуле [IV] $K_1$ и формуле [VI] $K_2$, принимая $n = 0.02$, $x = \%$ хлорбензола, вступившего в реакцию. Концентрация катализатора CuCl в этих опытах равна 0.0167 мол./л.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$ . . . . . | 7.58 | 14.1 | 20.2 | 26.13 |
| $K_1 \times 10^2$ . . | 8.2 | 7.6 | 7.4 | 6.8 |
| $K_2 \times 10^2$ . . | 8.4 | 8.0 | 8.0 | 8.1 |

Из этих данных видно, что константы, вычисленные при помощи формулы [VI], получаются в пределах ошибок опыта постоянными, в то время как вычисленные по обычной формуле все время падают.

Резюмируя, мы считаем себя вправе придти к выводу, что предложенный нами механизм реакции вполне оправдал себя и при количественной проверке. Скорость реакции определяется не концентрацией аммиака, а лишь концентрацией хлорбензола и катализатора, соединяющихся друг с другом в комплекс $C_6H_5Cl.Cu(NH_3)_2^+$, далее реагирующий с аммиаком, гидроксильным ионом и анилином.

Анило-красочный сектор
Государственного химического института
высоких давлений. Ленинград.

Поступило
7 V 1934.

---

*CHEMISTRY*

## THE KINETICS AND MECHANISM OF THE CATALYTIC EXCHANGE OF CHLORINE FOR THE AMINO-GROUP

By N. VOROŽCOV (WOROSHTZOW) jr. and V. KOBELEV

(*Communicated by A. Favorskij, Member of the Academy, 7. V. 1934*)

The synthesis of aromatic amines from the corresponding chloro-derivatives by the action of the aqueous solution of ammonia at a sufficiently high temperature (100—250° C), often in the presence of a catalyst, usually a compound of copper, has lately gained a great importance in the aromatic series.

The principal reaction is represented by the equation:

$$RCl + 2NH_3 = R\text{-}NH_2 + NH_4Cl$$

We have, as by-products, relatively small quantities of corresponding phenols, R-OH, and secondary amines $R_2NH$.

While devising a method of obtaining aniline from chlorobenzene, certain regularities were noted, for whose explanation we then made the suggestion (1) that during the reaction an intermediate product is formed by the addition of a complex cupro-ammoniacal ion to the molecule of chlorobenzene:

$$C_6H_5Cl + Cu(NH_3)_2^+ \rightarrow C_6H_5Cl.Cu(NH_3)_2^+ \qquad [I]$$

In this addition product the chlorine is already very mobile and it then reacts with considerable velocity with $NH_3$, $OH^-$, and $C_6H_5NH_2$, forming aniline, phenol, and diphenylamine respectively:

$$C_6H_5Cl.Cu(NH_3)_2^+ + NH_3 = C_6H_5NH_2 + HCl + Cu(NH_3)_2^+ \qquad [IIa]$$

$$C_6H_5Cl.Cu(NH_3)_2^+ + OH^- = C_6H_5OH + Cl^- + Cu(NH_3)_2^+ \qquad [IIb]$$

$$C_6H_5Cl.Cu(NH_3)_2^+ + C_6H_5NH_2 = (C_6H_5)_2NH + HCl + Cu(NH_3)_2^+ \qquad [IIc]$$

We also considered that the interaction of chlorobenzene and the complex ion is the slower phase or the reaction and determines the rate of the reaction. Therefore, the rate of decomposition of chlorobenzene must vary directly as the concentration of chlorobenzene and the complex ion and must not depend on the concentration of ammonia.

Thus we have for reaction velocity

$$\frac{dx}{dt} = K(a - x)\, b, \qquad [III]$$

where $a$ is the initial concentration of chlorobenzene, and $b$ is the concentration of the catalyst that remains constant during the whole experiment. The rate of the formation of aniline from the compound $C_6H_5Cl{\cdot}Cu(NH_3)_2^+$ is:

$$\frac{d[C_6H_5NH_2]}{dt} = K_1 C_0 [NH_3],$$

where $K_1$ is the constant of the reaction rate and $C_0$ is the concentration of the complex $C_6H_5Cl{\cdot}Cu(NH_3)_2^+$. In the same way we have for the rate of the formation of phenol:

$$\frac{d[C_6H_5OH]}{dt} = K_2 C_0 [OH^-],$$

where $K_2$ is the constant of the reaction rate. Hence

$$\frac{[C_6H_5NH_2]}{[C_6H_5OH]} = \frac{K_1}{K_2} \times \frac{[NH_3]}{[OH^-]},$$

in other words the concentrations and, consequently, the quantities of aniline and phenol formed are related as the ratio of the rate constants $K_1$ and $K_2$ multiplied by the ratio of the concentrations of ammonia and the hydroxyl ion. As $K_1$ and $K_2$ are, for a given temperature, constant quantities, we have that the relation of aniline to phenol at a constant temperature depends exclusively on the relation of the concentrations of $NH_3$ and $OH^-$.

But at the same time the concentrations of $NH_3$ and $OH^-$ ought not to influence the rate of decomposition of chlorobenzene, as the reactions [IIa], [IIb], and [IIc] proceed at a rate that is several times greater than that of the reaction [I], which thus alone determines the reaction rate of the whole process ($K_1$ and $K_2$ are many times as great as $K$). Similarly, the concentration of aniline determines the quantity of diphenylamine formed in accordance with the equation [IIc].

Such a mechanism of the reaction satisfactorily explained the regularities which we observed not only in the interaction of chlorobenzene and ammonia but also in the action of ammonia in analogous conditions on other halogen compounds of the aromatic series. Therefore, we consider that the above suggested mechanism can be generally applied to reactions of the exchange of chlorine in aromatic compounds for an amino-group in the presence of copper compounds.

In order to confirm our idea of the mechanism of this reaction, we investigated the kinetics of the interaction of chlorobenzene and ammonia. For this purpose we devised a revolving autoclave of 0.15 litres capacity, heated by a specially devised oil-bath, by means of which the temperature within the autoclave could be raised in 3—4 minutes to the reaction temperature and then as quickly lowered ([2]).

In all the experiments cuprous chloride was the catalyst. A large excess of ammonia was used (approximately 30 moles to each mole of chlorobenzene), in order to make its concentration practically constant during the whole experiment. The experiments were all made at a temperature of 200° C.

The quantity of chlorobenzene decomposed was measured by the quantity of $Cl^-$ produced during the reaction.

The constant of the reaction rate was calculated from the percentage of chlorobenzene $x$ decomposed during the time $t$ (minutes) by a modified equation of the first order resulting from the integration of the equation [III]:

$$K = \frac{1}{tb} \ln \frac{100}{100 - x}, \qquad [IV]$$

where $b$ is the concentration of the catalyst in g./moles of CuCl in litres. The investigation was begun with studying the influence of the concentration of the catalyst on the reaction rate. The initial concentration of chlorobenzene in these experimentes was 0.56 mole/litre, the concentration of ammonia was 30%.

The following results were obtained:

| $b$ | 0.00564 | 0.01669 | 0.02252 | 0.0284 |
|---|---|---|---|---|
| $K \times 10^2$ | 7.5 | 7.6 | 7.6 | 7.7 |

We see that with a fivefold increase of the concentration of the catalyst the rate constant remains constant within the limits of experimental errors, i. e. the reaction rate varies directly as the concentration of the catalyst.

The determination of the dependence of the reaction rate on the concentration of chlorobenzene showed that with a concentration of 0.58 mole/litre and lower the reaction rate varies directly as the concentration of chlorobenzene. In other words, the percentage of chlorobenzene that decomposes under definite conditions does not depend on its initial concentration. With the increase in the concentration of chlorobenzene above 0.58 such an interrelation is not observed. This is to be explained by the fact that chlorobenzene does not in such a case fully dissolve in the solution of ammonia.

Interesting data were obtained while studying the relation between the constant of the reaction rate and the concentration of ammonia:

| Concentration of $NH_3$ in % | 31.87 | 29.17 | 27.0 | 25.0 | 25.0 | 23.0 | 23.0 | 20.0 | 15.0 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $K \times 10^2$ | 7.2 | 7.8 | 8.0 | 8.1 | 8.2 | 8.3 | 8.1 | 8.2 | 6.7 |

These data show that the rate of the reaction of chlorobenzene and aqueous ammonia does not practically depend on the concentration of

ammonia within the limits of from 20 to 27%. Both the rise of concentration above 27% and its fall below 20% are accompanied by a decrease in the rate of interaction, evidently due to secondary causes, as, for instance, the change in the viscosity of the solution, the activity of the ions $Cu(NH_3)_2^{+}$, the degree of their dissociation into $Cu^{+}$ and $NH_3$, and so on. But the results obtained definitively prove that ammonia does not participate in that stage of the reaction which determines the rate of the process. Groggins's assumption ([3]) to the effect that the rate of the reaction of halogen compounds and ammonia increases with the concentration of ammonia has been found utterly erroneous for the catalytic process: the reaction rate not only does not rise with the increase of the concentration of ammonia but above a definitive percentage it even falls.

In experiments of different duration the constants of the reaction rate calculated by the above given equation do not remain constant. A noticeable decrease of the constant is to be observed with the increase of the duration. This is to be explained by the fact that the ammonium chloride which forms during the experiment decreases the reaction rate, this decrease being the stronger the greater the amount of ammonium chloride formed.

We tried to calculate this influence of $NH_4Cl$, assuming that ammonium chloride decreases the concentration of the catalyst — $Cu(NH_3)_2^{+}$ and that such a decrease varies directly as the quantity of ammonium chloride, i. e. the reaction rate is

$$\frac{dx}{dt} = K(a-x)(b-nx), \qquad [V]$$

where $n$ is the proportionality factor indicating the decrease in moles of the concentration of the catalyst per each mole of ammonium chloride formed. By integrating this equation we obtain for the rate constants the following equation:

$$K = \frac{1}{t(b-na)} \ln \frac{a(b-nx)}{(a-x)b}. \qquad [VI]$$

Solving for $K$ and $n$ two such equations by the graphic method, we found that $n \simeq 0.02$. Below we give the values of the reaction rates $K$ calculated for experiments of different duration in accordance with formula [IV] ($K_1$) and formula [VI] ($K_2$), assuming $n$ to be 0.02 and $x$ — % of chlorobenzene decomposed.

The concentration of the catalyst CuCl in these experiments was 0.0167 mole/litre.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x$ . . . . . | 7.58 | 14.1 | 20.2 | 26.13 |
| $K_1 \times 10^2$ . . . . | 8.2 | 7.6 | 7.4 | 6.8 |
| $K_2 \times 10^2$ . . . . | 8.4 | 8.0 | 8.0 | 8.1 |

We see from the above table that the constants calculated in accordance with formula [VI] are constant within the limits of probable errors, while calculated in accordance with the general formula they show a continuous decrease.

Summarizing, we consider ourselves justified in the conclusion that the mechanism of the reaction which we have suggested is fully verified by a quantitative test. It is not the concentration of ammonia that determines the reaction rate, but only the concentration of both chlorobenzene and the catalyst that combine in the complex $C_6H_5Cl.Cu(NH_3)_2^{+}$ and afterwards react with ammonia, hydroxyl ion, and aniline.

State Chemical Institute
of High Pressures. Leningrad.

Received
7. V. 1934

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Ворожцов мл. и Кобелев. Бюлл. ГИВД, № 4, 16, 1933; ЖОХ, 1934 (печатается). Woroshtzow jr. and Kobelev. Bull. of the State High Pressure Institute. No 4, 16, 1933; Journal of the Chemical Society, 1934 (in the press). [2] Ворожцов мл. Бюлл. ГИВД. № 5—6, 89, 1933. Woroshtzow jr. Bull. of the State High Pressure Institute, No 5—6, 89. 1933. [3] P. H. Groggins. Chem. and Met. Eng., **36**, 253, 1929. — P. H. Groggins and A. J. Stirton. Ind. and Eng. Chem., **25**, 45, 1933.

Е. М. БОЧАРОВА и Б. Н. ДОЛГОВ

# СИНТЕЗ ВЫСШИХ СПИРТОВ ИЗ ВОДЯНОГО ГАЗА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

(*Представлено академиком А. Е. Фаворским 17 V 1934*)

Баденские патенты (1), работы Фишера (2) и Патара (3) показали, что применением щелочесодержащих катализаторов можно из смесей окиси углерода с водородом под давлением получать смесь органических кислородосодержащих соединений. Получающиеся конденсаты, в силу своей сложности, не нашли применения. Несколько иначе обстоит дело, если при синтезах под давлением применять подщелоченные метанольные катализаторы. Образующийся конденсат состоит в главной своей массе из смеси различных спиртов (от метилового до октилового). Исследования Фролича (4), Моргана, Харди и Проктора (5) и, особенно, итальянских химиков [Натта, Страда, Падовани, Ригамонти (6)] установили условия для синтеза высших спиртов и нашли некоторые катализаторы. Полученные различными исследователями результаты приведены на табл. 1.

Таблица 1 — Table 1

| Катализатор Catalyzer | $P$ | $T°$ | Продукт Product: % масляного слоя % of oil layer | Продукт Product: % водного слоя % of water layer | Состав продукта Composition of product: $H_2O$ | $CH_3OH$ | ROH | Примеси Admixtures | Автор Author |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Железо + щелочь Iron + alkali . . | 200 | 400 | 50 | 50 | — | 15 | 15 | | Fischer |
| $MnO.Cr_2O_3.RbOH$ | 200 | 400 | — | 100 | — | — | 20 | | Morgan |
| Смитсонит + + 9.3% $K_2O$ Smithsonite + + 0.3% $K_2O$ . | 400 | C. 400 | — | 100 | 46.26 | 42.27 | 7.61 | 3.86 | Natta |
| Смитсонит + + 13.7% $K_2O$ Smithsonite + + 13.7% $K_2O$ . | 220–320 | C. 400 | 16.7 | 83.3 | 46.86 | 26.80 | 19.17 | 7.17 | Natta |
| $8\ ZnO.V_2O_5.KOH$ | 220 | 425 | 34 | 66 | 62.52 | | 32.6 | 4.88 | Бочарова и Долгов Bočarova and Dolgov |

Из этой сводки видно, что процент выхода высших спиртов (графа ROH) получен наивысшим в процессе нашего исследования с найденным нами новым щелочным цинкванадатом.

Процесс синтеза высших спиртов очень близок к синтезу метанола, производится в той же самой циркуляционной аппаратуре высокого

давления и отличается от него: 1) соотношением газовых компонент, 2) объемной скоростью, 3) температурой и 4) характером катализатора. Применяемая для синтеза метанола газовая смесь отвечает теоретическому соотношению $CO/H_2 = 1/2$, для синтеза высших спиртов лучшим соотношением является $CO/H_2 = 1/1$, так как с повышением % водорода выход высших спиртов снижается. Объемная скорость должна быть значительно ниже, чем при синтезе метанола, чтобы, благодаря более длительному периоду контактации, успели пройти процессы глубокой конденсации газов в высшие спирты. Температура, в общем, мало отличается от синтеза метанола, но найденный optimum для цинкванадатов лежит на 25—50° выше, чем при синтезе метанола. Наконец, катализаторы обязательно должны содержать щелочи, причем интенсивность процесса находится в прямой зависимости от количества и силы щелочи. Чаще всего пользуются едким кали или калийными солями органических кислот.

В процессе настоящей работы было исследовано 3 группы катализаторов: 1) цинкалюминаты, 2) смеси окиси цинка и окиси свинца с цинкатами, 3) щелочные цинкванадаты. Синтезы велись в циркуляционном аппарате емкостью в 4 л, при 350—450°, падающем (220—150 атм.) или постоянном давлении (220 атм.) и объемной скорости 5—6000. Во всех случаях катализатора в виде червячков бралось 300 см³. Для синтеза брались смеси CO и $H_2$ в разных пропорциях, но чаще всего, как 1/1. Анализы газа систематически велись до и после каждого опыта (часовые опыты).

Цинкалюминаты не дали удовлетворительных результатов — выходы малы. Добавки активаторов не повышают последних. Замена калия на натрий совершенно снижает выходы масла.

Вторая группа катализаторов [$4\,ZnO \cdot PbO$, $4\,ZnO \cdot PbO \cdot Zn(OK)_2$ $4\,ZnO \cdot PbO\ 0.2\,Zn(OK)_2$ и $4\,ZnO \cdot PbO \cdot 0.2\,Zn(OK)_2 \cdot CdO$] при всех доступных температурах дала очень низкие выходы.

Третья группа — щелочные цинкванадаты — дала наилучшие результаты. Активность их в несколько раз больше, чем у цинкалюминатов Сводка полученных с ними результатов приведена на табл. 2.

Таблица 2 — Table 2

| №№ | Катализатор Catalyzer | $T°$ | $P$ | см³ | Водный слой Water layer | | Масляный слой Oil layer | | На 1 л катализатора For 1 litre of catalyzer | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | см³ | % | см³ | % | Всего Total | |
| 13 | $4\,ZnO.V_2O_5.KOH$ . | 425 | 220 atmos. | 140.0 | 82.5 | 59.0 | 57.5 | 41.0 | 465 | 191 |
| 14 | $8\,ZnO.V_2O_5.KOH$ . | 425 | | 160.0 | 105.0 | 65.5 | 55.0 | 34.5 | 530 | 183 |
| 15 | $8\,ZnO.0.5\,V_2O_5.KOH$ | 425 | | 80.0 | 53.5 | 66.5 | 26.5 | 33.5 | 265 | 87.5 |
| 16 | $6\,ZnO.V_2O_5.KOH$ . | 375 | | 100.0 | 90.0 | 90.0 | 10.0 | 10.0 | 330 | 33 |
| 17 | $10\,ZnO.V_2O_5.KOH$ . | 425 | | 102.5 | 87.5 | 85.7 | 15.0 | 4.3 | 340 | 43.7 |
| 18 | $18\,ZnO.V_2O_5.2KOH$. | 425 | | 30.0 | 23.0 | 76.7 | 7.0 | 23.3 | 100 | 23.3 |
| 19 | $24\,ZnO.V_2O_5.2KOH$ . | 375 | | 72.5 | 60.0 | 83.0 | 12.5 | 17.0 | 240 | 40.8 |
| 20 | $8\,ZnO.V\,O\,.K_2CO_3$ . | 425 | | 105.0 | 80.0 | 76.0 | 25.0 | 24.0 | 350 | 84.0 |

Лучшие результаты были получены с

$$4\,ZnO \cdot V_2O_5 \cdot KOH \quad \text{и} \quad 8\,ZnO \cdot V_2O_5 \cdot KOH,$$

дававшими достаточно высокие выходы конденсата. Увеличение процентного содержания Zn действует в общем снижающе, так как уменьшается % KOH, что видно из табл. 3.

Таблица 3—Table 3

| №№ | Катализатор Catalyzer | % of KOH | % масляного слоя % of oil layer |
|---|---|---|---|
| 13 | $4\,ZnO.V_2O_5.KOH$ . . . . . | 9.9 | 41.0 |
| 14 | $8\,ZnO.V_2O_5.KOH$ . . . . . | 6.9 | 34.5 |
| 18 | $18\,ZnO.V_2O_5.2KOH$ . . . . . | 6.4 | 23.3 |
| 19 | $24\,ZnO.V_2O_5.2KOH$ . . . . . | 4.9 | 17.0 |

На выход влияет и содержание $V_2O_5$: при уменьшении содержания последнего с 34.24 до 8.06% выходы масла падают с 41 до 17%. Эти выводы предварительны, так как пока еще точной зависимости между составом катализатора и выходом установить не удалось. Особенно непонятно поведение $6\,ZnO \cdot V_2O_5 \cdot KOH$, который дает выпадающие результаты.

При синтезах отмечено, что цинкванадиевые катализаторы дают постоянные выходы лишь после 8—9 часов работы с постоянным выпуском отработанного газа. Для катализатора $8\,ZnO \cdot V_2O_5 \cdot KOH$ установлено, что выходы масла закономерно растут с уменьшением содержания водорода в смеси.

Таблица 4 — Table 4

| $H_2/CO$ | см³ конденсата cm³ of condensate | см³ масла на 1 м³ газа cm³ of oil per 1 m³ of gas |
|---|---|---|
| 3.45 | 135 | 86 |
| 2.90 | 145 | 117 |
| 2.70 | 160 | 158 |
| 2.10 | 120 | 211 |
| 1.22 | 115 | 220 |
| 0.91 | 65 | 260—270 |

Оптимальным соотношением является $CO/H_2$ около 1/1.

Самые высокие выходы конденсата и масла были получены с катализатором $8\,ZnO \cdot V_2O_5 \cdot KOH$, почему было накоплено для исследования около 2 л конденсата, с которым было приступлено к предварительному исследованию его состава отдельно для масляного и водного слоев. Определение примесей — кислот, эстеров, алдегидов и кетонов не представляет особых затруднений, но определение спиртов при одновременном присутствии воды в достаточной мере сложно. В настоящей работе приводится лишь валовой качественный и количественный анализ конденсата,

причем на определение спиртов было затрачено очень много времени.

Фракционированная перегонка каждого слоя в отдельности после тщательной осушки наиболее заманчива, но она дала пока неудовлетворительные результаты, так как при полной осушке тратится очень много вещества, при недостаточной же переходят азеотропные смеси неустановленного состава. Для определения спиртов был использован хромовый метод Семишон и Фланзи (7) — окисление спиртов в соответствующие кислоты с отгонкой их паром и определением титрованием. Для масляного слоя пересчет велся на бутанол, для водного — на пропанол (по превалирующему содержанию их). Определение свободных кислот и эфиров в водном и масляном слоях велось обычным щелочным методом, алдегиды в водном слое были определены по Риппер у (8), в масле не определялись. Определение углеводородов велось с крепкой серной кислотой. В результате был установлен предварительный следующий состав конденсата:

| | Водный слой | Масляный слой | Всего |
|---|---|---|---|
| Углеводороды . . . . . | — | 1% | 0.34% |
| Кислоты . . . . . | 0.6% | 4.7 | 2.11 |
| Эстеры . . . . . | — | 7.25 | 2.50 |
| Высшие спирты . . . . | 14 | 67.0 | 32.55 |
| Алдегиды и кетоны . . . | 4.5 | Не определялись | |
| | | | 37.50 |

Остальные 62.50% приходятся на долю воды, метанола и алдегидов в масляном слое, которые еще не определены.

Государственный химический институт высоких давлений. Ленинград.

Поступило 17 V 1934.

---

*CHEMISTRY*

## SYNTHESIS OF THE HIGHER ALCOHOLS FROM WATER GAS UNDER PRESSURE

By E. BOČAROVA and B. DOLGOV

(*Communicated by E. Favorskij, Member of the Academy, 17. V. 1934*)

The Baden patents (1) and the work of Fischer (2) and Patart (3) have shown that it is possible to obtain a mixture of organic compounds containing oxygen from mixtures of carbon monoxide and hydrogen under pressure by the use of catalyzers containing alkalies. The resulting condensates have not found any applications on account of their complexity. The situation is somewhat different if alkalized methanol catalyzers are used in synthesis under pressure. The condensate formed consists mainly of a mixture of various alcohols (from methyl to octyl). The investigations of Frolich (4), Morgan, Hardy and Proctor (5) and especially the Italian chemists [Natta, Strada, Padovani, Rigamonti (6)] have ascertained the conditions for the synthesis of the higher alcohols and have brought to light several catalyzers. The results obtained by different investigations are summarized in table 1 (p. 115).

It is evident from this table that the percentage of higher alcohols (the column ROH) was highest in our investigation when we employed the new alkaline zinc vanadate discovered by us.

The process of the synthesis of the higher alcohols is very similar to that of the synthesis of methanol, is conducted in the same kind of high pressure circulation apparatus, and differs from it: 1) in the ratio of the gaseous components, 2) in the space velocity, 3) in the temperature, and 4) in the nature of the catalyzer. The gaseous mixture used for the synthesis of methanol has the theoretical ratio $CO/H_2 = 1/2$, while the best ratio for the synthesis of the higher alcohols is $CO/H_2 = 1\ 1$, since the yield of higher alcohols is decreased with a higher % of hydrogen. The space velocity should be considerably lower than in the synthesis of methanol in order to give the processes of deep condensation of the gases into higher alcohols time to run their course as a result of the longer period of contact. In general, the temperature differs little from that used in the synthesis of methanol, but the optimum for zinc vanadates was found to be 25—50° higher than that for the synthesis of methanol. Finally, the catalyzers must contain alkalies, the intensity of the process being directly proportional to the amount and strength of the alkali. Caustic potash or potassium salts of organic acids are most frequently used.

Three groups of catalyzers were investigated in the process under discussion: 1) zinc aluminates, 2) mixtures of zinc oxide and lead oxide with zincates, 3) alkaline zinc vanadates. The syntheses were carried on in a circulation apparatus 4 litres in volume at a temperature of 350—450° and with a falling (220—150 atmos.) or constant (220 atmos.) pressure and with a space velocity of 5—6000. In every case 300 $cm^3$ of the catalyzer in the form of shavings was used. For synthesis mixtures of CO and $H_2$ in different proportions were taken, but most frequently in the proportion of 1/1. Analyses of the gas were systematically made before and after each experiment (one hour in duration).

Zinc aluminates did not give satisfactory results: the yields were very low. The addition of activators do not raise the latter. The substitution of sodium for potassium completely cuts down the yield of oil.

The second group of catalizers [$4\,ZnO \cdot PbO$, $4\,ZnO \cdot PbO \cdot Zn(OK)_2$, $4\,ZnO \cdot PbO \cdot 0.2\,Zn(OK)_2$, and $4\,ZnO \cdot PbO \cdot 0.2\,Zn(OK)_2 \cdot CdO$] gave very low yields for all attainable temperatures.

The third group—alkaline zinc vanadates—gave the best results. Their activity is several times greater than that of zinc aluminates. A summary of the results obtained with them is given in table 2 (p. 116).

The best results were obtained with

$$4\,ZnO \cdot V_2O_5 \cdot KOH \quad \text{and} \quad 8\,ZnO \cdot V_2O_5 \cdot KOH,$$

which gave sufficiently high yields of condensate. An increase in the percentage content of Zn, in general, has a lowering effect, since the percentage of KOH is decreased, as is seen from the following data (see table 3, p. 117).

The content of $V_2O_5$ also affects the yield: a decrease in the amount of $V_2O_5$ from 34.24 to 8.06% lowers the yield of oil from 41 to 17%. These are preliminary conclusions, as it has not as yet been possible to determine the exact correlation between the composition of the catalyzer and the yield. Especially incomprehensible is the conduct of

$$6\,ZnO \cdot V_2O_5 \cdot KOH,$$

which gives unexpected results.

It was noted that in the synthesis zinc vanadate catalyzers gave constant yields only after 8—9 hours of work with constant removal of the waste gas. In the case of the catalyzer $8\,ZnO \cdot V_2O_5 \cdot KOH$ it was found that the yield of oil increases regularly with a decrease in the proportion of hydrogen in the mixture.

The optimum ratio of $CO/H_2$ is about 1/1.

The highest yields of condensate and oil were obtained with the catalyser $8\,ZnO \cdot V_2O_5 \cdot KOH$, with which about 2 litres of condensate was obtained for investigation, a preliminary investigation of the composition of the water and oil layers separately being made. The determination of the admixtures — acids, esters, aldehydes, and ketones — does not present any special difficulties, but the determination of the alcohols in the presence of water is sufficiently complex. In the present work only a gross qualitative and quantitative analysis of the condensate is given. In this connexion it may be stated that very much time was spent on determining the alcohols.

The fractional distillation of each layer separately after careful drying is very tempting, but it has so far given unsatisfactory results, since very much material has to be spent for complete drying, while in case of insufficient drying azeotropic mixtures of indeterminate composition distill. The chrome method of Semichon and Flanzy [7] was used for determining the alcohols, — oxidation of the alcohols into the corresponding acids, distillation by means of steam, and determination by titration. Butanol was calculated from the oil layer, propanol—from the water layer (according to their prevalent composition). The determination of the free acids and esters in the water and oil layers was performed by the ordinary alkali method; the aldehydes in the water layer were determined according to Ripper's method [8], but were not determined for the oil layer. The determination of the hydrocarbons was performed with strong sulphuric acid. The following preliminary results were obtained for the composition of the condensate.

| | Water layer | Oil layer | Total |
|---|---|---|---|
| Hydrocarbons | — | 1% | 0.34% |
| Acids | 0.6% | 4.7 | 2.11 |
| Esters | — | 7.25 | 2.50 |
| Higher alcohols | 14 | 67.0 | 32.55 |
| Aldehydes and ketones | 4.5 | Not determined | |
| | | | 37.50 |

The remaining 62.50% are due to water, methanol, and aldehydes in the oil layer, which have not been determined.

State Chemical Institute
of High Pressures. Leningrad.

Received
17. V. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] Br. P. 20488; DRP 293787, 295202, 295203; F. P. 468427. [2] Br. Ch., 4, 196 (1923); Ber., 56, 2436 (1923); Br. Ch., 5, 201, 217 (1924); Br. Ch., 8, 165 (1927); Br. Ch., 14, 3 (1933). [3] F. P. 593648 (1925), 594121 (1925); Br. P. 257178 (1925), 247932 (1925). [4] J. Soc. Chem. Ind., 47, 173 T (1928); Ind. Eng. Chem., 20, 254 (1928), 22, 1051 (1930); [5] J. Soc. Chem. Ind., 51, 1 T (1932). [6] G. d chim. indust. ed appl., 12, 13, 169 (1930); 13, 205, 317 (1931); 14, 217, 601 (1932). [7] C. R., 195, 254 (1932). [8] Z. anal. Ch., 41, 61 (1902).

*ГЕОХИМИЯ*

В. Г. ХЛОПИН, Э. К. ГЕРЛИНГ и Э. М. ИОФФЕ

# О ВЫДЕЛЕНИИ ГЕЛИЯ ИЗ МИНЕРАЛОВ И ГОРНЫХ ПОРОД

(*Представлено академиком В. И. Вернадским 19 V 1934*)

Вопросом о выделении гелия из радиоактивных минералов занимался целый ряд исследователей, причем особенно подробно было изучено влияние двух факторов на этот процесс — это температуры и величины поверхности минерала ([1—4]).

При этих исследованиях установлен тот замечательный факт, что часть заключающегося в минералах гелия настолько прочно в нем связана, что при каждой данной температуре, как бы долго не продолжался нагрев, из него может быть выделена лишь строго определенная часть заключающегося в нем гелия ([4,5]).

Влияние состава газовой фазы на выделение гелия из минералов и пород до последнего времени почти не изучалось, за исключением действия кислорода на торианит (Стрётт), на азбест, стекло ([6]) и некоторые горные породы ([7]) и водорода на стекло и азбест ([6,7]). При этом оказалось, что кислород никакого влияния на выделение гелия не оказывает, водород же способствует удалению последних следов прочно адсорбированного на стекле и азбесте гелия. Между тем теоретически можно было предполагать, что все газы, химически действующие на минерал или породу с нарушением их структуры или обладающие в отношении их повышенной адсорбционной способностью, должны в большей или меньшей степени облегчать выделение гелия.

В настоящей работе мы и поставили себе целью изучить влияние газовой фазы на выделение гелия из минералов, причем в качестве объекта исследования выбрали минералы: уранинит из Синей Палы (Карелия) и хлопинит (из группы эвксенита) из Хилка (Забайкалье). В качестве газовой фазы мы избрали азот, кислород, как газ химически реагирующий с уранинитом, с нарушением его структуры, водород, как газ обладающий высокой адсорбционной способностью, метан, как газ могущий при повышенных температурах в присутствии твердой фазы как катализатора давать водород in statu nascendi, и метан, который был предварительно подвергнут действию лучей радия. Последний должен был уже содержать некоторое количество водорода непредельных углеводородов и высших гомологов метана, а потому быть более активным в смысле выделения гелия, чем метан. Во всех случаях изучалось сравнительное выделение гелия из минерала в пустоту и атмосферу интересующего нас газа при одной и той же температуре. Применявшаяся для этих исследований аппаратура будет детально описана в специальной работе, имеющей появиться в Трудах Государственного радиевого института.

Полученные при этом изучении данные приводятся в виде ряда таблиц. Для опытов во всех случаях употреблялись навески минерала, взятые из средней пробы, измельченной до крупности зерна в 0.2—0.3 мм, содержание в которой гелия на 1 г минерала было точно определено.

Данные табл. 2 показывают, что процесс выделения гелия из уранинита не является процессом чистой диффузии, так как при попытке откладывать по ординате логарифм выделившихся количеств гелия, а по абсциссе время, мы получаем не прямую линию как это следовало бы ожидать, а ломанную, состоящую в основном из двух ветвей. Это обстоятельство указывает как будто, по крайней мере, на две различные формы нахождения гелия в минерале.

Как видно из приводимых данных, отдача гелия уранинитом в атмосферу водорода начиная с 400° происходит гораздо легче, чем в пустоту, причем разница особенно заметна при 500 и 600°. Величина отдачи гелия зависит, как это видно из табл. 4, также и от парциального давления

Таблица 1 — Tabelle 1

Среднее содержание гелия на 1 г минерала в $см^3$ для средней пробы уранинита и хлопинита

Mittlerer Heliumgehalt pro 1 Gramm Mineral in $cm^3$

| Наименование минерала<br>Bezeichnung des Minerals | $см^3$ He на 1 г<br>1 g enthält He in $cm^3$ | Наименование минерала<br>Bezeichnung des Minerals | $см^3$ He на 1 г<br>1 g enthält He in $cm^3$ |
|---|---|---|---|
| Уранинит . . . . .<br>Uraninit | 4.68 4.66<br>4.67 | Хлопинит . . . . . | 1.01 1.00 1.04<br>1.02 |

Таблица 2 — Tabelle 2

Выделение гелия в % из уранинита в вакуум при различных температурах

Menge des aus Uraninit in vacuo ausgeschiedenen Heliums in % bei verschiedenen Temperaturen

| Температура в °C<br>Temperatur | Время в часах — Zeit in Stunden | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 0.5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| 400 | 1.7 | 1.8 | 2.5 | — | — | — | — | — | — |
| 500 | 5.0 | 7.8 | 10.3 | 12.4 | 14.1 | 15.6 | 16.9 | 17.9 | 18.9 |
| 600 | 20.0 | 26.0 | 34.5 | 40.0 | 44.6 | — | — | — | — |
| 700 | 41.1 | 48.0 | 55.5 | 59.4 | — | — | — | — | — |
| 800 | 48.0 | 56.5 | 63.0 | 67.0 | — | — | — | — | — |
| 940 | — | 84.5 | 91.6 | 95.8 | 96.2 | — | — | — | — |

Таблица 3 — Tabelle 3

Выделение гелия в % из уранинита в атмосферу водорода при 500 мм и при различных температурах

Ausscheidung des Heliums aus Uraninit in einer Wasserstoffatmosphäre von 500 mm bei verschiedenen Temperaturen (in %)

| Температура в °C<br>Temperatur | Время в часах — Zeit in Stunden | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| 400 | — | 3.2 | — | 3.8 | — | — | — | — | — | — | — |
| 500 | 37.1 | 56.7 | — | 75.4 | — | 81.4 | — | 83.4 | — | — | — |
| 600 | 68.5 | 76.3 | 88.2 | — | 86.5 | — | 88.6 | — | 89.8 | — | 90.7 |
| 700 | 78.5 | 78.5 | — | 87.3 | — | 90.7 | — | — | — | — | — |

водорода. При этом незначительная примесь водорода, отвечающая парциальному давлению в 5—10 мм, уже сказывается на величине отдачи гелия. Специальными опытами было показано, что при нагревании уранинита в атмосфере водорода последний проникает внутрь минерала и по охлаждении остается в нем адсорбированным, а также что протекающая при нагревании уранинита в водороде реакция восстановления $UO_n$ до $UO_2$ не является повидимому причиной повышенного выделения гелия, а представляет собою уже вторичный процесс. Это особенно наглядно видно если сопоставить между собою действие на уранинит водорода и кислорода.

Таблица 4 — Tabelle 4

Выделение гелия из уранинита через 2 часа при 500° в зависимости от парциального давления водорода

Nach zweistündigem Erhitzen des Uraninits bei 500° ausgeschiedene Heliummenge in Abhängigkeit vom Partialdruck des Wasserstoffs

| Давление $H_2$ в мм . . . . . $H_2$-Partialdruck in mm | 0 | 5 | 10 | 25 | 100 | 150 | 250 | 500 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| % выделившегося He . . . . Ausgeschiedene He-Menge in % | 10.3 | 10.8 | 12.6 | 22.3 | 36.5 | 39.9 | 49.2 | 59.7 |

Таблица 5 — Tabelle 5

Выделение гелия в % из уранинита в атмосфере кислорода при 500 мм

Ausscheidung des Heliums aus Uraninit in einer Sauerstoffatmosphäre von 500° mm bei verschiedenen Temperaturen (in %)

| Температура в °C Temperatur | Время в часах — Zeit in Stunden | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 |
| 400 | 4.5 | 9.0 | 17.0 | 28.0 | 43.5 | 52.5 | 59.5 | 69.0 |
| 500 | 94.5 | 101 | — | — | — | — | — | — |

Из сопоставления данных, приведенных в табл. 2, 3 и 5, видно, что в то время как характер температурных кривых выделения гелия в вакууме и водороде остается в общем одинаковым, только вся кривая в водороде как бы смещена кверху по оси ординат, в атмосфере кислорода вы имеете совсем другой вид кривой, ясно указывающей на постепенно протекающий процесс структурного изменения минерала.

После того как таким образом было установлено необычайно резкое стимулирующее действие водорода на процесс выделения гелия из уранинита, это действие было проверено на минерале хлопините, который удерживает свой гелий значительно прочнее, чем уранинит, приближаясь в этом отношении к горным породам, а затем было изучено действие на уранинит при различных температурах метана и метана, предварительно подвергнутого действию эманации радия. Полученные нами результаты сведены в таблицах 6, 7 и 8.

Таблица 6 — Tabelle 6

Выделение гелия из хлопинита

Ausscheidung des Heliums aus Chlopinit

| Температура нагрева в °C Temperatur °C | Время в часах Zeit | Выделение гелия в % общего количества Ausgeschiedene Heliummenge in % der Gesamtmenge | |
|---|---|---|---|
| | | В вакууме In vacuo | В атмосфере $H_2$ при 250 мм In Wasserstoffatmosphäre von 250 mm |
| 900 | 2 | 13.3 | 56.1 |
| 985 | 2 | 12.6 | 78.6 |

Таблица — 7 Tabelle 7

Выделение гелия из уранинита в атмосфере метана при 500 мм и различных температурах в %

Ausscheidung des Heliums aus Uraninit in einer Methanatmosphäre von 500 mm bei verschiedenen Temperaturen (in %)

| Температура в °C Temperatur | Время нагрева в часах Dauer des Erhitzens in Stunden | | |
|---|---|---|---|
| | 2 | 4 | 6 |
| 500 | 8.4 | 10.48 | 11.49 |
| 600 | 40.0 | 46.5 | 49.8 |
| 700 | 84.3 | 93.6 | 95 5 |

Таблица 8 — Tabelle 8

Выделение гелия из уранинита в атмосфере метана, подвергшегося действию эманации радия при 500 мм и различных температурах в %

Ausscheidung des Heliums aus Uraninit in einer Methanatmosphäre, welche vorher der Einwirkung des Radons ausgesetzt wurde, bei 500 mm und verschiedenen Temperaturen

| Температура в °C Temperatur | Время нагрева в часах Dauer des Erhitzens | % выделившегося гелия Ausgeschiedene Heliummenge in % |
|---|---|---|
| 500 | 2 St. | 20.3 |
| 600 | 2 St. | 77.5 |

Данные табл. 7 и 8 показывают, что в полном соответствии с тем чего можно было ожидать, метан начинает оказывать влияние на величину отдачи гелия уранинитом при более высоких температурах, чем водород, но при 700°, когда крэкинг его становится заметным, действие метана в силу образования водорода in statu nascendi делается более эффективным, чем действие молекулярного водорода. Метан же, подвергшийся действию лучей эманации радия, в силу образования в нем небольших количеств водорода, непредельных и тяжелых углеводородов по реакции Линда ([8])

$$4CH_4 \begin{cases} \nearrow C_2H_6 + H_2 \\ \searrow C_2H_4 + 2H_2 \end{cases}$$

действует гораздо энергичнее, чем простой метан; действие его начинается уже при 500°, а при 600° он действует даже эффективнее, чем молекулярный водород.

Таким образом удалось показать: 1) что величина и скорость отдачи гелия минералами зависит от состава газовой фазы их окружающей; 2) что выделение гелия минералами при прочих равных условиях облегчается в присутствии газов, а) химически реагирующих с минералом с нарушением его структуры и б) обладающих повышенной адсорбци-

онной способностью. 3) В частности удалось показать, что водород, метан и особенно непредельные углеводороды и высшие гомологи метана действуют стимулирующе на выделение гелия из исследованных минералов. Исследование производится при денежной поддержке Гелиогаз-разведки, которой мы и выражаем здесь свою благодарность.

Государственный радиевый институт.
Ленинград.

Поступило
19 V 1934.

---

*GEOCHEMIE*

## ÜBER ENTWEICHEN VON HELIUM AUS MINERALIEN UND GESTEINEN

**Von V. CHLOPIN, E. HERLING und E. IOFFÉ**

*(Vorgelegt von V. Vernadskij, Mitglied der Akademie, d. 19 V 1934)*

Eine Reihe von Forschern hat sich mit der Frage der Ausscheidung von Helium aus radioaktiven Mineralien beschäftigt und dabei besonders eingehend den Einfluss zweier Faktoren auf diesen Prozess untersucht — der Temperatur und der Oberflächengrösse des Minerals ([1–4]).

Beim Studium der Heliumausscheidung als Funktion der Temperatur wurde die merkwürdige Tatsache festgestellt, dass ein Teil des im Mineral enthaltenen Heliums so stark gebunden ist, dass bei jeder Temperatur nur ein bestimmter Teil des Gesamtheliums entbunden wird und aus dem Mineral entweichen kann, wie lange auch das Erhitzen dauern mag ([5]).

Die Abhängigkeit der Heliumausscheidung von der chemischen Zusammensetzung der das Mineral umgebenden Gasphase ist bis jezt systematisch nicht untersucht worden. Man findet darüber nur einzelne Angaben in den Arbeiten von Strutt, Paneth und Peters ([6]) und Urry ([7]), aus denen man schliessen kann, dass Sauerstoff auf Heliumausscheidung aus Thorianit und einigen Gesteinsarten ohne Einfluss bleibt, Wasserstoff dagegen die Heliumausscheidung aus Glas und Asbest sehr begünstigt. Aus theoretischen Gründen könnte man aber erwarten, dass alle Gase, welche auf Mineral oder Gesteinsart chemisch unter Strukturänderung einwirken, oder von ihnen stark adsorbiert werden, die Ausscheidung begünstigen sollten.

In der vorliegenden Arbeit haben wir uns die Aufgabe gestellt, den Einfluss, welchen die chemische Zusammensetzung der Gasphase auf die Ausscheidung des Heliums aus Mineralien und Gesteinen ausübt, näher zu studieren. Dabei wählten wir als Untersuchungsobjekte die Mineralien Uraninit (Fundort Sinjaja Pala, Karelien) und Chlopinit, ein Mineral aus der Gruppe der Euxenite (Fundort Chilok, Transbaikalien). Als Gasphase wählten wir Stickstoff, Sauerstoff, der chemisch unter Strukturänderung auf Uraninit einwirkt, Wasserstoff, als ein Gas, das stark adsorbiert wird, Methan, welches bei höheren Temperaturen in Gegenwart einer festen Phase als Katalysator Wasserstoff in statu nascendi zu bilden vermag und Methan, auf das man vorher Radiumemanation einwirken lies. In letzterem Falle musste das so vorbehandelte Methan bereits etwas Wasserstoff, ungesättigte Kohlenwasserstoffe und höhere Methan-Homologen enthalten und deswegen bedeutend reaktionsfähiger sein. In allen Fällen wurde bei gleicher Temperatur eine vergleichende Prüfung der Heliumabgabe in vacuo und in der Atmosphäre des betreffenden eGases vorgenommen. Die Beschreibung der bei diesen Untersuchungen gbrauchten Apparatur wird demnächst in den Travaux de l'Institut du Radium, Bd. III erscheinen. Alle Experimente wurden an einzelnen Einwagen, welche aus einer mittleren Probe des Minerals stammten, vorgenommen. Die Teilchengrösse des für diese Experimente gebrauchten Minerals war gleich 0.2—0.3 mm. und der Gehalt an Helium pro Gramm wurde genau bestimmt. Die bei dieser Untersuchung erhaltenen Resultate sind in den Tabellen (s. im russischen Text) zusammengestellt.

Die in Tabelle 2 (S. 122) angeführten Zahlen lassen ohne weiteres ersehen, dass die Heliumausscheidung kein reiner Diffusionsprozess sein kann. Trägt man nämlich als Ordinaten die Logarithmen der ausgeschiedenen Heliummengen und als Abszissen die entsprechenden Zeiten auf, so erhält man nicht eine gerade Linie, sondern eine Kurve, die im wesentlichen aus zwei Ästen besteht, was, allem Anscheine nach, darauf hindeutet, dass das Helium im Mineral wenigstens in zwei verschiedenen Formen auftritt.

Aus Tabellen 3 und 4 (S. 122—123) ist zu ersehen, dass die Heliumabgabe mit der Temperatur 400° angefangen an die Wasserstoffatmosphäre viel leichter erfolgt als in vacuo. Der Unterschied ist besonders gross bei 500 und 600°. Die abgegebene Heliummenge ist eine Funktion des Partialdruckes des Wasserstoffs. Durch spezielle Versuche konnte es nachgewiesen werden, dass der Wasserstoff in das Mineral eindringt und von ihm adsorbiert wird; ferner — dass die sich im Mineral abspielende Reaktion $UO_3 + H_2 = H_2O + UO_2$ nicht die Ursache einer erhöhten Heliumausscheidung zu sein scheint sondern als ein sekundärer Prozess aufgefasst werden muss. Letztere Behauptung wird besonders einleuchtend, wenn man die Einwirkung des Wasserstoffs und des Sauerstoffs auf Uraninit vergleicht.

Bei graphischer Darstellung der in den Tabellen 2, 3 und 5 angeführten Resultate würde der eigenartige Charakter der Sauerstofftemperaturkurve, welche auf die Strukturänderung des Minerals hindeutet, sofort auffallen. Um den Einfluss des Wasserstoffs weiter nachzuprüfen, wurde seine Einwirkung auf das Mineral Chlopinit, welches sein Helium nur schwer ausscheidet, untersucht.

Die Tabellen 7 und 8 (S. 124) bringen eine Zusammenstellung der Resultate der Einwirkung auf Uraninit von Methan in natürlichem Zustande und nach Vorbehandlung mit α-Strahlen des Radons.

Wie auch zu erwarten war, beginnt die günstige Einwirkung des Methans bei einer höheren Temperatur, übersteigt aber bei 700° diejenige des Wasserstoffs, was wohl auf die Bildung des aktiven Wasserstoffs aus Methan zurückzuführen ist. Methan, welches vorher mit α-Strahlen des Radons bestrahlt wurde, und deswegen gewisse Mengen Wasserstoff, ungesättigte Kohlenwasserstoffe und höhere Methanhomologe, die sich nach der Gleichung (8):

$$4CH_4 \begin{cases} \nearrow C_2H_6 + H_2 \\ \searrow C_2H_4 + 2H_2 \end{cases}$$

gebildet haben, enthält, wirkt bedeutend energischer als einfaches Methan. Seine Wirkung beginnt bei 500° und übertrifft bei 600° diejenige des Wasserstoffs.

Es konnte somit gezeigt werden, dass: 1) die Menge des ausgeschiedenen Heliums und die Geschwindigkeit der Ausscheidung von der Zusammensetzung der das Mineral umgebenden Gasphase abhängt; 2) die Heliumausscheidung durch die Gegenwart von Gasen, welche a) auf das Mineral chemisch unter Strukturänderung einwirken, oder b) vom Mineral stark adsorbiert werden, gefördert wird; 3) Speziell konnte gezeigt werden, dass Wasserstoff, Methan und besonders ungesättigte Kohlenwasserstoffe und höhere Methanhomologe die Heliumabgabe durch die von uns untersuchten Mineralien stark begünstigen.

Geochemische Abteilung
des Instituts für Radiumforschung.
Leningrad.

Eingegangen
d. 19. V. 1934.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — LITERATUR

[1] R. I. Moss. Trans. Dublin Soc. (2), **8**, 153 (1906). [2] J. A. Gray. Proc. Roy. Soc. (A), **82**, 301 (1909). [3] R. J. Strutt. Proc. Roy. Soc. (A). **82**, 166 (1909). [4] D. O. Wood. Proc. Roy. Soc., **84**, 70 (1910). [5] Л. С. Коловрат-Червинский. Труды Радиевой комиссии Академии Наук, № 9, 1918. L. Kolovrat-Červinskij. Arbeiten der Komission für Radiumforschung d. Akad. d. Wiss., № 9, 1918. [6] F. Paneth u. K. Peters. Z. f. phys. Chem., **1**, 253 (1928). [7] W. D. Urry. Journ. Amer. Chem. Soc., **54**, 3887 (1932); **55**, 3242 (1933). [8] S. C. Lind and Bardwell. Journ. Amer. Chem. Soc., **48**, 1556, 1575, and 2335 (1926).

---

*ГЕНЕТИКА*

**И. Б. ЛИХЦИЕР, С. Г. ЖИСЛИН и Ю. ГЕРЧИКОВА**

## ГЕНЕТИКА ЕВНУХОИДИЗМА

(*Представлено академиком Н. И. Вавиловым 22 V 1934*)

Евнухоидизм относится к довольно редко встречающимся аномалиям развития. Половые органы у евнухоидов как бы останавливаются в развитии на ступени, соответствующей фетальной жизни или детскому возрасту, и не проделывают стадим пубертатного созревания (resp. проделывают в недостаточной степени). Вследствие этого не развиваются вторичные половые признаки (отсутствие роста бороды, усов, отсутствие развития гортани и перемены голоса и т. д.); пропорции скелета, развитие таза и черепа также нарушаются (так называемые французскими авторами „третичные“ половые признаки). Все это приводит к тому, что физический облик евнухоида значительно разнится от взрослого мужчины, оставаясь по многим признакам либо на стадии инфантильной — „асексуальной“, либо несколько приближается по ряду черт к женскому типу. Степень поражения половых желез, а вместе с этим и степень нарушения развития „вторичных“ и „третичных“ половых признаков, у разных индивидов значительно варьирует. Можно найти лиц с почти полным отсутствием testes и penis'ом, соответствующим первым месяцам эмбриональной жизни, но встречаются и евнухоиды с почти нормально развитым penis'ом и лишь несколько недоразвитыми testes. Та же вариабильность отмечается и в отношении половых функций и в прочих изменениях организма евнухоидов. Можно также найти почти все переходные формы от нормального мужчины к евнухоиду.

Что касается механики развития, то евнухоидизм, повидимому, следует рассматривать как первичный гипогенитализм — следствие поражения половых желез.

У женщины первичный гипогенитализм лишь редко приводит к изменениям, схожим с описанными у мужчин. Внешние изменения обычно не столь выражены. У женщин мы чаще встречаемся с более или менее резким недоразвитием матки, наружных половых желез и грудей, с нарушением менструального цикла до полной аменорреи включительно, и, иногда, нарушением оволосения. Менее значительно выражены изменения таза и пропорций скелета. Встречаются и „мужеподобные“ гипогенитальные женщины.

Относительно этиологии евнухоидизма в литературе имеется мало данных. Наряду с указаниями на возможность паратипической этиологии (травмы, интоксикации, инфекционные заболевания) в литературе приводятся отдельные семейные случаи. Большинство же авторов вовсе обходит вопрос об этиологии, либо указывает, что причина неизвестна.

Вопрос же о том, имеется ли биологическая общность или различие между мужским и женским гипогенитализмом, в литературе почти вовсе не затрагивается.

Мы пытались подойти к разрешению указанных вопросов изучая семьи евнухоидов.

В качестве пробандов мы брали лишь выраженные случаи евнухоидизма. Мы собрали 24 родословных евнухоидов и обследовали всех доступных нам членов их семей. У членов семей мы отмечали выраженные формы евнухоидизма и стертые формы. К последним мы причисляем лиц, у которых имелись явные признаки нарушения в половой сфере и в развитии вторичных половых признаков, не достигавшие однако столь резкой степени, как у евнухоидов. К этой рубрике нами отнесены: 2 сестры евнухоида с недоразвитием грудных желез, длинными нижними конечностями, поздним наступлением menses (с 19 и 20 лет), приходивших лишь через 3—4 месяца и полным отсутствием libido; 2 брата евнухоидов, у одного из которых имелось полное отсутствие растительности на лице и понижение libido и potentio, а у другого имелись ожирение и ранняя импотенция (с 27—28 лет). Остальных родственников мы при подсчете считали здоровыми, хотя среди них имелись и подозрительные случаи: старые холостяки, бездетные (иногда в 2 браках). К сожалению эти лица не могли быть лично осмотрены. Из родителей пробандов удалось осмотреть лишь 2.

Из собранных 24 родословных в 9 страдание носило семейный характер. В 6 у пробанда были больные братья и сестры, в 1 случае — брат деда, в 1 — сын двоюродной сестры и в 1 — дядя. При подсчете братьев и сестер больных оказалось 8 из 76 — 10.5% общего числа братьев и сестер. Из них 4 больных брата и 4 больных сестры.

Переходя к разбору изложенного материала, приходится во-первых заключить, что евнухоидизм является генотипически обусловленным страданием и что мужской и женский гипогенитализм биологически идентичны.

Вопрос о характере наследования довольно сложен. Несмотря на заманчивость гипотезы рецессивного наследования можно ее отвергнуть с большой долей вероятности, учитывая отсутствие инбридинга и наличие больных в разных поколениях одной семьи при редкости заболевания. Считать каждый случай новой мутацией конечно не приходится. Вполне вероятным является допущение доминантного аутосомного характера наследования со значительной вариабильностью в проявлении гена, обусловленной рядом генов модификаторов.

Это допущение находит себе клинически подтверждение в значительной вариабильности картины евнухоидизма-гипогенитализма.

Даже среди наших пробандов с выраженной формой евнухоидизма имелась значительная варнабильность в отношении развития testes, penis'a и наличия libido et potentio. Общим для наших пробандов являлось отсутствие развития вторичных половых признаков. Есть все основания думать, что случаи менее выраженные могут также быть биологически идентичными с указанными. Вероятность участия многих генов модификаторов весьма вероятна, если учесть множественность генов, принимающих участие в процессах полового формирования и дифференциации. Некоторую аналогию описываемому нами гену представляет описанный Стертевантом рецессивный ген во второй хромозоме („intersex"), дающий в гомозиготном состоянии бесплодных самцов и интерсексуальных самок. Лебедев описал у *Drosophila virilis* в 3-й хромозоме рецессивный ген,

дающий, в зависимости от наличия генов модификаторов, разные степени интерсексуальности у самок.

Участвуют ли хромозомные аберрации (очевидно, также наследственно обусловленные) в происхождении евнухоидизма, покажут работы, ведущиеся в Медико-биологическом институте Г. К. Хрущевым над изучением кариотипа евнухоидов в культурах белой крови.

Медико-биологический институт
им. М. Горького. Москва.

Поступило
22 V 1934.

---

*GENETICS*

## THE GENETICS OF EUNUCHISM

By I. LICHZIER, S. ŽISLIN, and U. GERČIKOVA

(*Communicated by N. Vavilov, Member of the Academy, 22. V. 1934*)

Eunuchism is an anomaly of development that occurs somewhat rarely. The sex organs of eunuchoids seem to cease to develop at a stage characteristic of the life of a foetus or a child, and never reach the stage of pubertive maturity, or to reach it incompletely. As a consequence, the secondary sex indications do not develop (absence of growth of beard, moustache, absence of the development of the larynx and change of voice, etc.), the proportions of the skeleton, the development of the pelvis and skull are also affected (the so-called tertiary sex indications of the French authors). All this leads to the fact that the physical aspect of a eunuchoid is considerably different from that of a normal adult man, and a number of the indications remains those of an infantile, asexual stage or approach to some extent and in some features to the female type. The degree of disorder of the sexual glands and at the same time the degree of disturbance of development of the secondary and tertiary sex indications, varies considerably in different individuals.

It is possible to find persons with almost complete absence of testes and penis, corresponding to the first months of intrauterine life, but there occur also eunuchoids with an almost normaly developed penis and only somewhat incompletely developed testes. The same variability appears also in relation to the sex functions and in other changes of the organism in the eunuchoids. It is possible also to meet nearly all the intermediate forms, from a normal man to a complete eunuchoid.

As far as the mechanism of the development of eunuchoidism is concerned the most significuat fact is probably an initial hypogenitalism — a consequence of a disorder in the sex glands.

In women, initial hypogenitalism seldom leads to changes similar to those described in men. In cases with women we more often meet with more or less obvious deficiency of uterus, of external sexual glands and bosom, with a disturbance of the menstrual cycle sometimes amounting to complete amenorrhea and, occasionally, deficiency of hair growth. The changes in the pelvis and in the proportions of the skeleton are less prominent. There occur also manlike hypogenital women. The data published about

the etiology of eunuchism are meagre. There are descriptions of a few cases in families. There are also indications of paratypical etiology being possible (trauma, toxication, infections diseases). The majority of authors say nothing about the etiology or indicate that the cause is not known.

The problem of whether there is a biological similarity or difference between male and female hypogenitalism is hardly touched on in published works.

We attempted to approach the solution of the above mentioned problems by studying families of eunuchoids.

We tested only clearly marked cases of eunuchism. We collected 24 pedigrees of eunuchoids and investigated all the members of their families that were accessible to us. We registered all clearly marked forms of eunuchism in the members of these families and all indistinct forms. In these last we numbered persons who had clear symptoms of sexual disorder or of disorder in the development of secondary sex symptoms, not however reaching such an obvious degree, as in an eunuchoid. Under this head we included 2 sisters of a eunuchoid with deficiency in the development of mammary glands; long lower limbs, late development of menses (at 19 and 20 years) occuring only every 3d — 4th month, and a complete absence of libido; 2 brothers of eunuchoids, one of whom had a complete absence of beard and mustache and a reduced libido and sexual power, and the other of whom was becoming corpulent with early impotence (from 27—28 years). We considered other relatives to be healthy; there were, however, suspicious cases: elderly bachelors and married men who were childless (sometimes after two marriages). We regret not having had the opportunity to investigate them personally. We succeded in examining only two other parents of the persons studied.

Out of 24 collected pedigrees, in 9 cases the disease was of a family character. In 6 cases the persons studied had diseased brothers and sisters, in one case a brother of a grandfather, in another — an uncle. In counting the brothers and sisters there appeared 8 diseased ouf of 76—10.5% of the whole number. Amongst them were 4 diseased brothers and 4 diseased sisters. Analysing the above mentioned material we feel obliged to conclude 1) that eunuchism is a disease, 2) that it is genotypicaly determined, and 3) that male and female hypogenitalisms are biologicaly identical.

The problem of the character of the heredity is rather complicated. The hypothesis of recessive heredity is by all probability to be rejected, upon taking into account the absence of inbreeding, the presence of diseased persons in different generations of the same family, and the rare occurence of the disease. It is not possible to regard every new case as a new mutation. We may probably assume a dominant autosome mode of heredity, with great variability in the manifestation of the gene, determined by a series of gene modifiers. This supposition finds clinical confirmation in a considerable variability of the whole aspect of eunuchoid hypogenitalism.

Even among the persons tested who had an obvious form of eunuchism there was considerable variability in relation to the development of testes, penis, and the presence of libido and sexual power. An absence of the development of secondary sex indications was common to all our patients. We have every reason to believe that cases less clearly marked are biologically identical with the above named cases. The probability that several gene modifiers take part is considerable, if we take into considera-

tion the plurality of genes taking part in the processes of sex formation and differentiation. The gene that we are describing is in some way analogous to the recessive gene in the second chromosome described by Sturtevant as intersex, giving in a homozygotic state sterile males and intersexual females. Lebedev described in the third chromosome of *Drosophila virilis* a recessive gene giving intersexual females in different degrees, depending on modifier genes.

The research that G. Chručšov is now conducting into the karyotype of eunuchims in cultures of white blood in the Medico-Biological Institute will show if aberrations in the chromosomes (which are, apparrently, also genetically determined) play any part in the origin of eunuchism.

Medico-Biological Institute.
Moscow.

Received
22. V. 1934.

---

*БИОЛОГИЯ*

А. СТУДИТСКИЙ

## О ЗНАЧЕНИИ КОЛЛАГЕНОВЫХ ВОЛОКОН В ПРОЦЕССЕ ОСТЕОГЕНЕЗА ПО ДАННЫМ КУЛЬТУР НА АЛЛАНТОИСЕ

(*Представлено академиком Н. В. Насоновым 21 IV 1934*)

### ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В результате исследований по гистогенезу кости у курицы и человека ([1]) мы получили значительный материал по развитию волокнистых структур в опорных тканях. Эти данные позволили нам осветить некоторые темные вопросы и сделать некоторые выводы относительно взаимоотношения клеточных элементов и волокон при развитии кости и влияния волокнистых структур на последующее распределение клеток. Поставленные нами вопросы можно сформулировать так: 1) как образуются коллагеновые волокна — вне- или внутриклеточно?, 2) как влияют на распределение клеточных элементов волокнистые структуры? Ряд новых данных по этим вопросам составляет предмет предлагаемого сообщения.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

#### 1. Образование волокон

Пересаживаемая на аллантоис надкостница обыкновенно в момент опыта сворачивается в трубку камбиальным слоем наружу, вследствие сокращения волокнистой части. Благодаря этому, в большинстве случаев, костеобразование в пересадках надкостницы начинается с периферии и лишь позднее захватывает более глубокие слои. Таким образом, на разрезах через пересадки надкостницы в первые дни культивирования можно видеть костное кольцо, к внутренней поверхности которого прилегает кольцо из нескольких слоев остеобластов. Большинство образующихся волокон внутри пересадки имеет радиальную ориентацию. Это можно объяснить тем, что давление усиленно размножающихся остеобластов на костную пластинку по периферии пересадки вызывает растяжение внутренних частей пересадки, которое и обуславливает выпадение волокон в радиальных направлениях. С другой стороны, ориентация осей клеточных делений, а также и клеточных тел в зоне размножающихся

остеобластов, благодаря давлению оказывается параллельной поверхности пересадки, т. е. перпендикулярной ориентации волокон. Таким образом, выясняется независимое друг от друга первоначальное распределение волокнистых и клеточных элементов. А между тем, если гипотеза внутриклеточного происхождения волокон была бы верна, мы были бы вправе ожидать соответствия в ориентации клеточных тел и развивающихся волокон. Поскольку этого нет можно заключить о том, что процесс выпадения волокон может быть и связан с наличием клеток, но протекает вне их.

## 2. Влияние волокнистых структур на распределение клеток

При изучении строения пересадок надкостницы можно легко обнаружить, что на ранних стадиях культивирования пересадка бывает окружена сферой коллагеновых и преколлагеновых волокон. На более поздних стадиях культивирования эта сфера заменяется костной тканью, развитие которой, как отмечено выше, всегда начинается с периферии. Из этих данных можно сделать заключение, что развитие костной ткани начинается на основе из коллагеновых волокон, окружающих пересадку. На основании наших материалов можно сделать предположение, что этот процесс происходит путем активного передвижения остеобластов по волокнам и формирования костного вещества в тех участках, где волокна располагаются соответственным образом. Для подкрепления этого предположения необходимо доказать, что во-первых, остеобласты являются активной и специфической клеточной формой и во-вторых они способны к передвижению.

При современном уровне наших знаний по остеогенезу, отложение костного вещества трудно трактовать иначе, как коллоидохимический процесс, в схематическом виде представленный Нажотом и Леришем совместно с Поликаром. Однако, мысль о том, что остеобласты в этом процессе не играют значительной роли, а являются вторично измененной дегенерирующей формой фибробластов, нам кажется неправильной. Интенсивное размножение остеобластов говорит об их полной жизнеспособности, а их тесная связь с развивающимся основным веществом, которое никогда не возникает без наличия остеобластов, указывает нам на их важнейшую роль в этом процессе.

Что касается движения остеобластов по волокнам, то прежде всего можно отметить, что движение соединительнотканных элементов является давно указанным явлением. Использование коллагеновых волокон для передвижения фибробластов было доказано изящными опытами Гуцеллы и Ленжиль (2). Наши наблюдения целиком подтверждают предположение о движении остеобластов по коллагеновым волокнам. Особенно ясно это явление выступает в культурах человеческой надкостницы, клетки которой, благодаря своей большой величине, ясно отличаются от куриных клеток. Если пересадка искусственно ориентирована камбиальным слоем внутрь, то можно наблюдать такое распределение остеобластов, которое нельзя трактовать иначе, как массовую их миграцию на периферию, где имеется сфера коллагеновых волокон.

Можно отметить также факты образования узелков костной ткани без связи с общей закладкой кости в пересадки. Повидимому, здесь опять-таки имеет место движение остеобластов по волокнам, локализация их в опередленном месте и отложение на этом месте костного вещества.

Таким образом, костеобразовательный процесс частично обуславливается наличием предсуществующих волокон. Систему волокнистых эле-

ментов можно, следовательно, рассматривать как промежуточный механизм передачи раздражений давления, натяжения и т. д. развивающейся костной ткани.

### 3. Специфичность условий костеобразования

Едины ли условия образования волокон в тканях таких далеких групп, как млекопитающие и птицы? Не требуются ли для волокнообразования в тканях каждой таксономической группы особые специфические условия? Данные, которыми располагает в настоящее время коллоидная химия, и в частности химия коллагена, говорят о том, что строение коллагеновых частиц и процесс формирования коллагеновых волокон одинаковы во всех группах позвоночных. Естественно, поэтому, предположить, что в культурах человеческой надкостницы на аллантоисе куриного зародыша может иметь место образование костной ткани, единой для тканей обоих видов, по этим волокнам. Изучение пересадки подтверждает это предположение полностью. Волокна, на которых развивается человеческая костная ткань, распространяются между клеток аллантоиса. Куриные клетки мигрируют между волокнами пересадки. Человеческие клетки выходят в ткани аллантоиса за пределы развивающихся пересадок.

Само собой разумеется, эти данные не разрешают вопроса о гетеротрансплатациях костной ткани и надкостницы. Моменты использования чуждых неклеточных элементов пересаженной ткани возможны, но они во осяком случае не имеют большого значения, так как основной элемент костеобразовательного процесса — клетки — резко специфичны для каждого вида и ведут себя соответственно этому.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При культивировании на аллантоисе надкостницы трубчатых костей человеческого зародыша и эмбриона цыпленка, наблюдается ряд особенностей, позволяющих судить о взаимоотношениях клеточных элементов и волокон в процессе остеогенеза. Эти особенности следующие:

1. Образование по периферии пересадки слоя костной ткани.
2. Усиленное размножение остеобластов и других клеток в глубоких частях пересадки.
3. Давление размножающихся внутри пересадки клеток, ограниченных в росте развивающейся концентрически костью, вызывает натяжения в пересадке, направленные радиально, по направлению которых откладываются коллагеновые волокна. Оси клеток, в силу того же давления, располагаются перепендикулярно к направлению волокон, из чего можно заключить о независимом от клеток образовании волокон.
4. Развитие костной ткани в пересадках надкостницы может протекать на основе ранее образовавшейся волокнистой стромы путем активного продвижения остеобластов по волокнам и отложения костного вещества в местах скоплений остеобластов.
5. В пересадках человеческой надкостницы на аллантоисе может иметь место использование человеческими остеобластами куриных коллагеновых волокон, из чего можно заключить о видовой неспецифичности процесса фибриллогенеза.

Отделение гистогенеза
Института экспериментального морфогенеза.
Москва — Останкино.

Поступило
21 IV 1934.

# THE ROLE OF COLLAGENIC FIBRES IN THE PROCESS OF OSTEOGENESIS ACCORDING TO DATA OBTAINED FROM GRAFTS TRANSPLANTED ON TO THE ALLANTOIS

By A. STUDITSKIJ

(*Communicated by N. Nasonov, Member of the Academy, 21. IV. 1934*)

## THE OBJECT OF THE INVESTIGATION

As a result of our investigations on the histogenesis of bones in chickens and in man [1] we have obtained a fairly large material on the development of fibrous structures in the supporting tissues. The date have enabled us to elucidate some points that have so far remained somewhat obscure and to draw certain conclusions concering the interrelations existing in the process of bone development between cell-elements and fibres and the effect produced by fibrous structures on the subsequent distribution of cells. The questions we have attempted to answer are as follows:

1) Are collagenic fibres formed intra- or extracellularly

2) What is the effect produced by fibrous structures on the distribution of cell-elements?

A number of fresh data obtained in this connexion are the subject of the present report.

## RESULTS OBTAINED BY THE EXPERIMENTS

### 1. Fibre Formation

At the moment of grafting the periosteum usually curls into a tube with its cambial layer directed externally, owing to the contraction of its fibrous portion. This mostly results in bone formation first beginning to develop along the periphery of periosteal grafts and involving the deeper layers somewhat later. Thus, within the first few days following grafting, cross sections of periosteal grafts reveal an osseous ring with its inner surface adjacent to another ring consisting of several layers of osteoblasts. The majority of the fibres formed within the graft are directed radially. This may be attributed to the fact that the pressure exerted by the intensively forming osteoblasts on the osseous plate along the periphery of the graft causes the distension of its inner portion, and this causes the fibres to spread radially. On the other hand, owing to pressure, the orientation of the axes along which cell division occurs, as well as that of cell bodies within the zone of forming osteoblasts, prove to be parallel with the surface of the graft, i. e. parallel with the orientation of the fibres. Consequently, it is evident that originally the distribution of fibrous elements and cells occurs independently of each other. However, if the assumption that fibres are of intracellular origin were cerrect, we might have expected some correlation in the orientation of cellular bodies and that of developing fibres. As this is not the case, it is reasonable to conclude that the process of fibre formation may be connected with the presence of cells, but develops outside the latter.

### 2. The Role of Fibrous Structures in the Distribution of Cells

In studying the structure of periosteal grafts we find that at the earlier stages the graft is surrounded by a sphere of collagenic and

precollagenic fibres. At the later stages of grafting these are replaced by osseous tissue which, as has been previously mentioned, always begins to develop along the periphery. These observations serve to prove that the development of osseous tissue originally occurs on a basis consisting of the collagenic fibres which surround the graft. Our data lead us to assume that the process occurs by means of an active migration of osteoblasts along fibres and the formation of osseous tissue in those sections where the fibres are distributed in a suitable way. To confirm the correctness of the assumption it is necessary to prove, first, that osteoblasts are actively and specifically a cellular form and secondly that they are mobile.

The present extent of our knowledge of osteogenesis only allows us to regard the deposition of osseous substance as being a colloido-chemical process, which has been described schematically by Nageotte and Leriche together with Policard. However, the idea that osteoblasts are of no particular importance in the process, and are but a degenerating form of fibroblasts which have been subjected to secondary changes, is in our opinion by no means correct. The intensive generation of osteoblasts clearly shows their great vitality, while their close connexion with the developing ground substance, which fails to form unless osteoblasts are present, suggests that their role in the process is of considerable importance.

With respect to the migration of osteoblasts along fibres, it should be noted, in the first place, that the mobility of connective tissue elements has been long since proved. The fact of collagenic fibres being used for the migration of fibroblasts has been established in the delicate experiments carried out by Huzella and Lenguel (2). Our own observations confirm to the full the assumption that osteoblasts migrate along collagenic fibres. The phenomenon is manifested with particular clearness in human periosteal grafts, as the large-sized cells of the latter are readily distinguishable from chicken cells. If the cambium of the graft has been artificially directed internally, the distribution of osteoblasts observed is such, as can only be explained by their mass migration to the periphery, where a sphere of collagenic fibres is to be found.

Cases when nodules of osseous tissue are formed without being directly connected with the osseous basis of the graft have also been observed. Apparently, in this latter case as well, it should be attributed to the migration of osteoblasts along fibres, their localization within a certain space and the formation of osseous substance within that space.

Thus, the process of bone formation is partly due to the presence of pre-existing fibres. The system of fibrous elements may, consequently, be regarded as an intermediary mechanism for conducting the irritation of pressure, tension, etc., caused by the developing bone tissue.

### 3. Conditions Specific for Bone Formation

The question arises whether the conditions under which the formation of fibres occur in tissues of such widely different groups as the *Mammalia* and birds are always uniform; and whether conditions specific for each taxonomic group are necessary for fibre formation to develop in their tissues. The knowledge we now possess within the field of colloidal chemistry, and that branch of it which deals with collagen in particular, tells us that the structure of collagenic particles and the process of collagenic fibre formation are the same for all groups of the *Vertebrata*. It is, therefore, natural to assume that in a human periosteal graft transplanted on to the

allantois of a chicken embryo the formation of osseous tissue uniform for the tissues of both the species may occur along these fibres. The study of grafts has fully confirmed the assumption. The fibres on which human osseous tissue develops spread among the cells of the allantois. Chicken cells migrate to the graft fibres. Human cells penetrate in the allantoic tissue beyond the limits of the developing grafts.

Of course, the above data do not solve the problem of osseous and periosteal heterotransplantation. The utilization of alien, non-specific elements in the transplanted tissue may be possible, but it is not of great importance, as the essential elements of bone formation, i. e. the cells are markedly specific for every species and behave accordingly.

## SUMMARY

1. The transplantation of periosteal grafts taken from the long bones of human and chicken embryos on to the allantois has revealed a number of peculiarities which make it possible to judge of the interrelations existing between cell-elements and fibres in the process of osteogenesis. The peculiarities are as follows:

1. The formation of a layer of osseous tissue along the periphery of the graft.

2. Intensified generation of osteoblasts and other cells within the deeper portions of the graft.

3. The pressure exerted by cells generating inside the graft, whose growth is handicapped by the concentrically developing bone, causes radially spreading tension within the graft, and colllagenic fibres are formed in the direction of the tension exerted. Owing to the same pressure the axes of cells are distributed perpendicularly to the direction of the fibres, which leads us to conclude that fibre formation is independent of that of cells.

4. The development of osseous tissue in periosteal grafts may occur on the basis of a previously formed fibrous stroma by means of an active migration of osteoblasts along fibres and the deposition of osseous substance in places where an accumulation of osteoblasts has taken place.

5. In human periosteal grafts transplanted on to the allantois, the utilization of chicken collagenic fibres by human osteoblasts may be found to occur, which shows that the process of fibrillogenesis is non-specific for any one species.

Department of Histogenesis of the Institute
of Experimental Morphogenesis.
Moscow — Ostankino.

Received
21. IV. 1934.

## ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА — REFERENCES

[1] А. Студитский. ДАН, 1934, т. I, № 2, стр. 74; № 4, стр. 199; № 5, стр. 267.
A. Sluditskij. C. R. Acad. Sci. URSS, 1934, v. I, № 2, p. 77; № 4, p. 202, № 5, p. 269.
[2] Huzella u. Lenguel. Arch. f. exp. Zellf., Bd. 13, 1932.